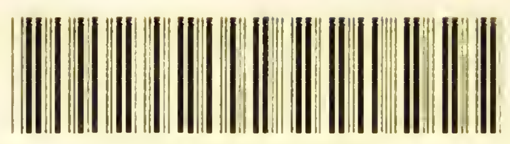


WISSENSCHAFTLICHE




22102070600

Pierre [illegible]

S. l. Herrn Dr. C. Wirtz [illegible]
Carl [illegible]
Bonn 24/4 1889.

INTERNATIONALE WISSENSCHAFTLICHE BIBLIOTHEK.

XXV. BAND.

INTERNATIONALE WISSENSCHAFTLICHE BIBLIOTHEK.

---

1. TYNDALL, J. Das Wasser in seinen Formen als Wolken und Flüsse, Eis und Gletscher. Mit 26 Abbildungen. 8. Geh. 4 M. Geb. 5 M.

2. SCHMIDT, O. Descendenzlehre und Darwinismus. Mit 26 Abbildungen. 2. verbesserte Auflage. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

3. BAIN, A. Geist und Körper. Die Theorien über ihre gegenseitigen Beziehungen. Mit 4 Abbildungen. Geh. 4 M. Geb. 5 M.

4. BAGEHOT, W. Der Ursprung der Nationen. Betrachtungen über den Einfluss der natürlichen Zuchtwahl und der Vererbung auf die Bildung politischer Gemeinwesen. Geh. 4 M. Geb. 5 M.

5. VOGEL, H. Die chemischen Wirkungen des Lichts und die Photographie in ihrer Anwendung in Kunst, Wissenschaft und Industrie. Mit 96 Abbildungen in Holzschnitt und 6 Tafeln, ausgeführt durch Lichtpausprocess, Reliefdruck, Lichtdruck, Heliographie und Photolithographie. Geh. 6 M. Geb. 7 M.

6. 7. SMITH, E. Die Nahrungsmittel. Zwei Theile. I. Feste Nahrungsmittel aus dem Thier- und Pflanzenreich. II. Flüssige und gasige Nahrungsmittel. Mit 19 Abbildungen. Jeder Theil geh. 4 M., geb. 5 M.

8. LOMMEL, E. Das Wesen des Lichts. Gemeinfassliche Darstellung der physikalischen Optik in fünfundzwanzig Vorlesungen. Mit 188 Abbildungen und einer farbigen Spectraltafel. Geh. 6 M. Geb. 7 M.

9. STEWART, B. Die Erhaltung der Energie, das Grundgesetz der heutigen Naturlehre, gemeinfasslich dargestellt. Mit 14 Abbildungen. Geh. 4 M. Geb. 5 M.

10. PETTIGREW, J. B. Die Ortsbewegung der Thiere. Nebst Bemerkungen über die Luftschifffahrt. Mit 131 Abbildungen. Geh. 4 M. Geb. 5 M.

11. MAUDSLEY, H. Die Zurechnungsfähigkeit der Geisteskranken. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

12. BERNSTEIN, J. Die fünf Sinne des Menschen. Mit 91 Abbildungen. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

13. DRAPER, J. W. Geschichte der Conflicte zwischen Religion und Wissenschaft. Geh. 6 M. Geb. 7 M.

14. 15. SPENCER, H. Einleitung in das Studium der Sociologie. Herausgegeben von Dr. Heinrich Marquardsen. Zwei Theile. Jeder Theil geh. 4 M., geb. 5 M.

16. COOKE, J. Die Chemie der Gegenwart. Mit 31 Abbildungen. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

17. FUCHS, K. Vulkane und Erdbeben. Mit 36 Abbildungen und einer lithographirten Karte. Geh. 6 M. Geb. 7 M.

18. VAN BENEDEN, P. J. Die Schmarotzer des Thierreichs. Mit 83 Abbildungen. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

19. PETERS, K. F. Die Donau und ihr Gebiet. Eine geologische Skizze. Mit 71 Abbildungen. Geh. 6 M. Geb. 7 M.

20. WHITNEY, W. D. Leben und Wachsthum der Sprache. Uebersetzt von Prof. A. Leskien. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

21. JEVONS, W. S. Geld und Geldverkehr. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

22. DUMONT, L. Vergnügen und Schmerz. Zur Lehre von den Gefühlen. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

23. SCHÜTZENBERGER, P. Die Gährungserscheinungen. Mit 28 Abbildungen. Geh. 5 M. Geb. 6 M.

24. BLASERNA, P. Die Theorie des Schalls in Beziehung zur Musik. Geh. 4 M. Geb. 5 M.

DIE CHEMISCHE SYNTHESE.

VON

M. BERTHELOT,
MITGLIED DES INSTITUTS, PROFESSOR AM COLLÉGE DE FRANCE.

AUTORISIRTE AUSGABE.



LEIPZIG:
F. A. BROCKHAUS.

1877.

16 923 672

Das Recht der Uebersetzung ist vorbehalten.



VORWORT.

Bereits vor sechzehn Jahren habe ich die allgemeinen Methoden und Resultate der chemischen Synthese in ihrer Anwendung auf die nähern Bestandtheile der organisirten Körper in systematischer Weise zusammengestellt. Die überaus wohlwollende Aufnahme, welche meine „Chimie organique fondée sur la synthèse" von seiten des Publikums gefunden hat, kann ich nicht dankbar genug anerkennen. Ich meinerseits bin seit dem Erscheinen dieses Werks unaufhörlich bemüht gewesen, meine ersten Untersuchungen möglichst zu vervollkommnen.

Zur Darstellung der ersten Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Verbindungen dieser beiden Elemente bilden, habe ich seitdem neue und einfachere Methoden aufgefunden.

Auch hat die organische Synthese, deren Grundlagen noch im Jahr 1860 vielen als nicht hinreichend erwiesen oder als ganz unwesentlich erschienen, heute den ihr gebührenden Platz eingenommen. Täglich fördert sie neue Entdeckungen zu Tage und es gibt heute wol kaum einen Chemiker, der nicht Gelegenheit gehabt hätte, von ihr Nutzen zu ziehen und ihren Werth zu würdigen. So haben nicht nur die einzelnen Thatsachen, sondern auch die allgemeinen Begriffe und Methoden eine Erweiterung erfahren. Denn in den wahren Wissen-

schaften bleiben die Ideen nicht, wie ein Dogma, starr und unveränderlich in der Form, die ihnen der erste Entdecker gab, sondern sie erhalten bald in ihren Einzelheiten, bald in ihrem wesentlichen Inhalt weitere Zusätze und Entwickelungen, durch welche die ursprünglichen Gesichtspunkte oft eine wesentliche Veränderung erleiden. Diese Veränderungen vollziehen sich um so schneller, je fruchtbarer die Ideen sind, je wichtigere Probleme sie betreffen und je mehr ihr Studium das Interesse einer grossen Anzahl von Forschern erweckt. Auf die ersten Pfade, welche den Zutritt zu neuen Gebieten auf oft schwierigen Umwegen eröffneten, folgen dann die breiten Strassen, die von der Höhe des freien Standpunktes aus entworfen wurden, zu denen man durch die ersten Pfade emporstieg.

Die methodische Bearbeitung der synthetischen Chemie, wie sich dieselbe aus diesen neuen Fortschritten durch die vereinigten Bestrebungen aller Chemiker unserer Zeit entwickelt hat, verdiente wol in einem umfassenden Werke dargestellt zu werden. Allein meine Gesundheit, durch dreissigjährige Arbeit angegriffen, erlaubt mir nicht, eine solche Arbeit zu unternehmen. Der wissenschaftliche Charakter eines solchen Werks würde überdies die Lektüre desselben dem grossen Publikum unmöglich machen.

Einige wohlwollende Persönlichkeiten waren indessen der Ansicht, dass es nützlich sein könnte, die Einleitung meiner frühern Schrift nebst denjenigen allgemeinen Gedanken neu zu bearbeiten, welche sie über die chemische Synthese und das Historische der wichtigsten Entdeckungen der organischen Chemie enthält. Sie forderten mich auf, dies zum Gegenstand eines neuen Werks für die „Internationale wissenschaftliche Bibliothek“ zu machen, die in Frankreich, England, Amerika, Deutschland, Italien und Russland unter der umsichtigen Leitung je eines Comités von Gelehrten erscheint. Ich habe mir das ehrenvolle Vergnügen nicht versagen können, mich der Reihe der Gelehrten anzuschliessen, welche diese Bibliothek gegründet haben, trotzdem ich mir mit

der Ausarbeitung dieses neuen Werks eine nicht unbedeutende Arbeit auferlegte. Folgendes sind die Hauptpunkte seines Inhalts. Im ersten Buch, dem historischen Theile, habe ich die Aufzählung der zahlreichen und wichtigen neuern Erfindungen vervollständigt, ohne indessen an der ursprünglichen Anlage des Werks etwas Wesentliches zu ändern. Es war bei dieser Arbeit mein Bestreben, die allgemeinen Ergebnisse der Wissenschaft möglichst klar und frei von Hypothesen darzustellen. Man wird nur wenig Formeln in diesem Theile finden. Dieselben sind der historischen Entwickelung der organischen Chemie entsprechend in Aequivalentzeichen geschrieben.

Das zweite Buch enthält eine ausführliche Uebersicht der Methoden zur rein synthetischen Darstellung der Kohlenwasserstoffe und Alkohole aus ihren Elementarbestandtheilen. Ohne gerade das unter dem Namen der Atomtheorie bekannte System von Hypothesen in allen seinen Theilen anzunehmen, schien es mir doch zweckmässig in dieser Darstellung der synthetischen Methoden die einfachen Körper durch ihre Atomgewichte zu bezeichnen. Diese Bezeichnung schien mir am zweckmässigsten die Beziehungen, um die es sich handelt, auszudrücken.

Um einen passenden Titel für dieses Werk war ich einigermaassen in Verlegenheit. Ich wählte die Bezeichnung „Die chemische Synthese", obgleich der Hauptinhalt des Werks vorzugsweise dem Gebiet der organischen Chemie angehört. Indessen bietet die unorganische Synthese im allgemeinen keine Schwierigkeiten mehr, während die organische Synthese heute mit der Lösung von Problemen beschäftigt ist, die nicht nur in theoretischer, sondern auch in praktischer Hinsicht vom grössten Interesse sind.

Hinsichtlich der Anwendungen, welche vorzugsweise das allgemeine Interesse erregen, erinnere ich nur an die bereits vorliegenden und sicher noch zu erwartenden Entdeckungen über die Kohlenwasserstoffe, das Benzol,

das Leuchtgas, die Säuren und organischen Basen, Alkohole, Fettkörper und Zuckerarten, Farbestoffe, Parfums, Heilmittel, Nahrungsmittel, Bestandtheile der vegetabilischen und animalischen Gewebe u. s. w.

Auch in rein theoretischer Hinsicht wird die Wichtigkeit der Synthese dem Kenner einleuchten. Gerade durch die Arbeiten im Gebiete der organischen Chemie ist die wahre Bedeutung der Synthese festgestellt worden. Sie geht darauf aus, organische Substanzen durch die alleinige Wirkung chemischer Kräfte zu erzeugen, während man früher die Bildung derselben der Lebenskraft zugeschrieben hatte. Ferner verwerthet sie die Kenntniss der allgemeinen Affinitätsgesetze zur Erzeugung neuer Körper. Dieser im Schluss des vorliegenden Werks weiter entwickelte Gesichtspunkt wird hoffentlich den Titel desselben in den Augen des denkenden Lesers rechtfertigen.

M. BERTHELOT.

INHALT.

ERSTES BUCH.

Entwickelungsgeschichte der organischen Chemie.

ERSTES KAPITEL.

Die Elemente und die nähern Bestandtheile.

FÜNFTES KAPITEL.

Chemische Functionen der organischen Verbindungen. — Klassifikation.

SECHSTES KAPITEL.

Geschichte der Synthese in der organischen Chemie bis zum Jahre 1860.

ZWEITES BUCH.

Die organische Chemie auf synthetischer Grundlage.

ERSTES KAPITEL.

Die acht chemischen Functionen.

ZWEITES KAPITEL.

Synthese der Kohlenwasserstoffe.

DRITTES KAPITEL.

Synthese der Alkohole.

SCHLUSS.

EINLEITUNG.

Analyse und Synthese.

I.

„Indem die Chemie mit den verschiedenen Naturkörpern experimentirt, sucht sie dieselben zu zerlegen und sich dadurch in den Stand zu setzen, die verschiedenen Bestandtheile derselben getrennt zu untersuchen. Die Chemie nähert sich daher ihrem Ziel und ihrer Vollendung durch wiederholte Zerlegung der Körper in einfachere und immer einfachere Bestandtheile" . . .[1] Indem so Lavoisier vor fast einem Jahrhundert die Chemie auf das Studium der fortgesetzten Zerlegungen, deren die Körper fähig sind, begründete und das Endproduct dieser Zerlegungen, d. h. die einfachen Körper zur Grundlage der Wissenschaft machte, gelangte er zur Definition der Chemie als der Wissenschaft der Analyse.[2]

Diese Definition ist indessen unvollständig, sie bringt nur die eine Seite des Problems zum Ausdruck. Denn sind wir auf dem Wege der wiederholten Zerlegungen in das Wesen der Körper eingedrungen, so bietet sich

[1] Lavoisier, Traité de chimie (2. Aufl., 1793), I, 193, 194.
[2] Dumas, Ann. de chimie et de phys., 3. Ser., LV, 203 (1859).

uns von selbst die weitere Aufgabe, das Getrennte wieder zusammenzufügen, das Zerstörte wieder herzustellen. Erst diese Möglichkeit des synthetischen Verfahrens verleiht der Chemie ihren wahren Charakter; sie unterscheidet dieselbe von den übrigen ausschliesslich auf Zergliederung begründeten naturwissenschaftlichen Disciplinen und sichert ihren Ergebnissen einen höhern Grad von Zuverlässigkeit. Ist es daher allerdings richtig, dass die Analyse den Ausgangspunkt der Chemie bildet, so bezeichnet sie dagegen nicht gleichzeitig ihr Ziel und ihre Bestimmung. Die Chemie ist vielmehr ebenso sehr die Wissenschaft der Synthese. Eine vollkommene chemische Kenntniss der Natur kann nur durch die Vereinigung der entgegenstehenden Methoden, der Analyse und Synthese, erreicht werden.

Ich will das Gesagte an mehrern Beispielen erläutern, welche der Untersuchung einiger natürlicher Substanzen entlehnt sind. Namentlich will ich an diesen Beispielen zeigen, wie sich eine solche Untersuchung sowol von analytischem als von synthetischem Standpunkt aus durch ein stufenweises Fortschreiten vollzieht, mag es sich um unorganische oder, was schwieriger ist, um organische Stoffe handeln.

II.

Betrachten wir die Sache zuerst vom analytischen Gesichtspunkt aus und unterwerfen wir zunächst eine Mineralsubstanz, z. B. den Granit, unsern Experimenten. Man erkennt auf den ersten Blick, dass der Granit aus einem Gemenge dreier verschiedener nebeneinander gelagerter Substanzen besteht, einer krystallinischen, weissen, undurchsichtigen Masse, dem sogenannten Feldspat, glänzenden blätterigen Schuppen von Glimmer und dicken, harten, durchscheinenden krystallinischen Fragmenten von Quarz oder Bergkrystall. Diese drei Substanzen können auf rein mechanische Weise voneinander getrennt werden, sodass das Gemenge zer-

stört wird, ohne dass die Bestandtheile desselben irgendeine chemische Veränderung erleiden. Man erhält in dieser Weise jeden derselben mit unveränderlichen und bestimmten Eigenschaften. Die Producte dieser unmittelbaren Analyse sind so beschaffen, dass ihr einfaches Gemenge die ursprüngliche Mineralsubstanz bildet. Dies ist die erste Stufe in der Reihe der analytischen Untersuchungen.

Will man in der Ausführung der Analyse weiter fortschreiten, so bietet sich sofort ein neues, vom ersten durchaus verschiedenes Problem. Es handelt sich jetzt darum, den Quarz, den Feldspat und den Glimmer vollständig zu zerlegen und in ihre Elemente aufzulösen. Man erreicht dies, indem man jeden dieser Körper der Einwirkung anderer Körper aussetzt, die ihn zu zerstören im Stande sind. Der Quarz kann in zwei Elemente zerlegt werden, ein in der Atmosphäre enthaltenes Gas, den Sauerstoff, und eine feste, beständige, krystallinische, schwärzliche Substanz, das Silicium. Der Feldspat kann zunächst in Kieselsäure, Kali und Thonerde zerlegt werden. Das Kali selbst liefert bei weiterer Zerlegung ein Gas, den Sauerstoff, und ein Metall, das Kalium, die Thonerde liefert ebenfalls Sauerstoff und ein anderes Metall, das Aluminium. Die Kieselsäure endlich liefert Sauerstoff und Silicium. Hiermit ist die Analyse nach dem augenblicklichen Standpunkt unserer chemischen Kenntnisse beendet. Diese zweite Zerlegung ist von der ersten wesentlich verschieden. Der Feldspat, der Quarz und der Glimmer waren die unmittelbaren und sichtbaren Bestandtheile des Granits. Dagegen erkennen wir kein gemeinsames Merkmal, keine augenscheinliche Beziehung mehr zwischen dem Quarz und dem Sauerstoff oder dem Silicium, welche man durch Zerlegung desselben gewinnt, ebenso wenig zwischen dem Feldspat und dem Sauerstoff, dem Kalium oder dem Aluminium etc. Das einzige Band, welches diese verschiedenartigen Körper vereinigt, ist die Reihe der Operationen, durch welche

uns die Analyse Schritt für Schritt bis zum Ende der Zerlegung geführt hat.

Wir wollen jetzt dieselben Betrachtungen auf die Analyse der organisirten Körper anwenden und eine Frucht, z. B. eine Citrone, untersuchen. Diese Untersuchung ist keine so einfache Sache. Ebenso wie der Granit, ist auch die Citrone ein Aggregat mehrerer verschiedenartiger Körper. Auch hier schreitet die Analyse in mehrern getrennten Acten vorwärts. Drücken wir die Citrone zunächst aus, so erhalten wir zwei neue Stoffe, einen flüssigen von saurem und zugleich zuckerartigem Geschmack, den Saft der Frucht, und eine feste, wohlriechende, die Schale. Betrachten wir dieselben einzeln. Unterwerfen wir den flüssigen Theil in einer solchen Weise der Analyse, dass die Bestandtheile desselben getrennt, jedoch nicht verändert werden, so erhalten wir eine gewisse Anzahl unmittelbarer oder näherer Bestandtheile, wie z. B. Citronensäure, der er seinen sauren Geschmack verdankt, Traubenzucker und Rohrzucker, die Ursache des süssen Geschmacks, eine eiweissartige Substanz, Salze etc., endlich Wasser, welches die genannten Stoffe gelöst enthält. Die Citronensäure, der Traubenzucker, der Rohrzucker u. s. w., kurz jeder der durch diese erste Analyse isolirte Körper, besitzt unveränderliche und bestimmte Eigenschaften; man kann sie nicht in mehrere neue Substanzen zerlegen, ohne alle Eigenschaften derselben zu vernichten.

Unterwirft man in ähnlicher Weise die Schale einer Analyse, so lässt sie sich ebenfalls in mehrere verschiedene Bestandtheile zerlegen: ein flüchtiges Oel, welches der Frucht ihren durchdringenden Geruch ertheilt, einen gelben in Aether löslichen Körper, welcher die gelbe Farbe der Citrone bedingt, einen holzartigen Körper, welcher bei weitem die Hauptmasse der Schale bildet. Jeder dieser Bestandtheile besitzt noch unveränderliche und bestimmte Eigenschaften wie das Ganze, aus welchem er hervorgegangen ist. Die Vereinigung der Stoffe, welche die Analyse aus dem Saft und der

Schale der Citrone darstellt, die Citronensäure, der Traubenzucker, das Wasser, das Citronenöl, der Holzstoff u. s. w., die Vereinigung dieser Stoffe bildet die ursprüngliche Frucht. Jede eigenthümliche Wirkung, welche die Frucht auf unsere Sinne ausübt, muss irgendeiner einzelnen oder auch mehrern dieser Materien zugeschrieben werden. Mit der Trennung dieser unmittelbaren Bestandtheile ist der erste Theil der Analyse vollendet.

Jetzt tritt die Analyse an die zweite Aufgabe, welche soeben für den Quarz und den Feldspat aufgestellt wurde, d. h. sie versucht die nähern Bestandtheile selbst zu zerlegen und die sie constituirenden Elemente zu ermitteln. Die Analyse löst diese Aufgabe leicht; sie constatirt, dass das Citronenöl zwei Elemente enthält, Kohlenstoff und Wasserstoff; die Zuckerarten und die Citronensäure drei, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; endlich die eiweissartige Substanz vier Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Dies sind die letzten Grundstoffe der in der Citrone enthaltenen organischen Materien. Bei der Untersuchung dieser Frucht bezeichnen sie die Grenze der chemischen Analyse.

Wenden wir nun die aus dem Beispiel des Granits und der Citrone gewonnenen besondern Ergebnisse allgemein auf alle Naturkörper an, so haben wir dieselben stufenweise einer zweifachen Zerlegung zu unterziehen. Wir erkennen zunächst, dass sie durch die Vereinigung einer gewissen Anzahl unmittelbarer Bestandtheile gebildet sind. Jeder dieser Bestandtheile besitzt bestimmte, unwandelbare Eigenschaften, die er nicht verlieren kann, ohne seine Natur zu ändern. Jede Veränderung in einem dieser Grundstoffe genügt, um eine mehr oder weniger erhebliche Veränderung des Ganzen zu verursachen; umgekehrt entspricht jede Veränderung bei einem Körper einer Veränderung in einem oder mehrern dieser Grundstoffe hinsichtlich ihrer Natur oder ihres Verhältnisses. Kurz, die Vereinigung

dieser Grundstoffe in verschiedenen Erscheinungsformen und Verhältnissen setzt die Mineralien, Pflanzen und Thiere zusammen.

Sobald die Analyse diese erste Stufe erreicht hat, widmet sie ihre weitere Thätigkeit den unmittelbaren Bestandtheilen selbst, dringt immer tiefer in deren Zusammensetzung ein und führt sie schliesslich auf eine gewisse Anzahl unzerlegbarer Elemente zurück. Die erstere Analyse liess die Beschaffenheit der natürlichen Grundstoffe unversehrt, sie beschränkte sich darauf, sie durch blosse Aenderung ihrer Anordnung in möglichst vorsichtiger Weise zu trennen. Die zweite Analyse dagegen, welche einfache Körper erhalten will, nimmt die kräftigsten Agentien zu Hülfe, bearbeitet und verändert die unmittelbaren Bestandtheile selbst; sie geht systematisch auf ihre vollständige Zerstörung aus, bis sie die Elemente, d. h. die einer weitern Zerlegung unfähigen Bestandtheile, isolirt hat. Auf diese letztern lassen sich die Worte des Lucrez anwenden:

> Namque eadem coelum, mare, terras, flumina, solem
> Constituunt, eadem fruges, arbusta, animantes;
> Verum aliis, alioque modo commixta moventur. [1]

Unmittelbare Analyse und Elementaranalyse, dies ist die doppelte Grundlage für das chemische Studium der Zerlegungen, welche die Körper erleiden können.

III.

Wenn wir uns auf die Analyse beschränkten, würden wir keine vollkommene Kenntniss der Natur erlangen und unser Geist würde keineswegs vollkommen befriedigt sein. Zu einer wahren Kenntniss der Naturkörper, wie des Quarzes und des Feldspats, überhaupt der nähern Bestandtheile der Körper, genügt es

---

[1] T. Lucretii Cari, De rerum natura, I, 820.

nicht, sie zu zerstören, sondern man muss auch im Stande sein, dieselben aus ihren Bestandtheilen wieder zusammenzusetzen. Ist die Analyse eine wirklich vollständige gewesen, hat sie uns alle Elemente der Körper enthüllt, sowie alle Gesetze, die ihre Umwandlungen beherrschen, so muss sich die Synthese aus dieser Analyse selbst ergeben.

„Wissen ist Können.“ Gerade die Kenntniss der Gesetze, durch deren Wirkung sich alle natürlichen Stoffe durch eine regelmässige Folge von Zerlegungen in Elementarbestandtheile auflösen, diese Kenntniss muss es ermöglichen, das Problem umzukehren und sie ermöglicht auch in der That diese Umkehrung. Hat der Chemiker die Analyse beendet, so stellt er sich die weitere Aufgabe, den zerstörten Körper wieder aus seinen Elementen aufzubauen. Um dies zu erreichen, geht er von den letzten Ergebnissen der Analyse, d. h. von den einfachen Körpern aus und sucht dieselben wieder unter sich zu vereinigen und durch ihre Vereinigung dieselben natürlichen Grundstoffe hervorzubringen, welche die Bestandtheile aller Naturkörper bilden. Dies ist das Object der chemischen Synthese. Um ihre Nothwendigkeit, ihr Wesen und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit etwas näher zu bezeichnen, will ich einige Thatsachen anführen, die der unorganischen Chemie entnommen sind.

Die Analyse zerlegt das Kochsalz in zwei Elemente, Chlor und Natrium. Die Eigenschaften dieser beiden Elemente zeigen nicht die geringste Aehnlichkeit mit denen des Kochsalzes. Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas, welches auf organische Farbestoffe eine bleichende Wirkung ausübt und mit einer ausserordentlichen chemischen Wirkungsfähigkeit begabt ist. Das Natrium dagegen ist ein Metall von silberartigem Glanz, leichter als Wasser und im Stande, dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen. Man sieht, wie wenig diese Elemente dem Kochsalz, diesem festen, weissen, krystallinischen, in Wasser löslichen Körper gleichen. Es ist

schwierig, sich eine Vorstellung davon zu machen, wie diese in ihren Eigenschaften vom Kochsalz so sehr abweichenden Körper dennoch die einzigen wahren Elemente desselben sind. Man könnte sich zu der Annahme verleiten lassen, dass noch ein anderer Bestandtheil zur Bildung desselben beitrage, den die Analyse nachzuweisen nicht im Stande sei. Dennoch sind Chlor und Natrium die einzigen Bestandtheile, welche im Kochsalz enthalten sind. Die Synthese hat jeden Zweifel in dieser Hinsicht beseitigt, denn sie hat nachgewiesen, dass Chlor und Natrium sich wieder vereinigen können, wodurch sie ihre Eigenschaften verlieren und wieder Kochsalz mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften bilden. Es ist also auf diese Weise bewiesen, dass der zusammengesetzte Körper wirklich der Möglichkeit nach mit allen seinen Eigenschaften in den durch die Analyse dargestellten Bestandtheilen enthalten ist. Aber nur die Synthese war im Stande, diesen Beweis zu liefern.

Auch für einige der Grundstoffe des Granits, dessen Zusammensetzung oben erörtert worden ist, lässt sich dieser Beweis mit Erfolg liefern. Es gelingt in der That, den Quarz aus Silicium und Sauerstoff darzustellen. Man kann diese Verbindung mit allen Eigenschaften des natürlichen Quarzes aus ihren Elementen darstellen. Ebenso gelingt es, Feldspat aus Kalium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff darzustellen. Kurz, in allen diesen Fällen ist man im Stande, die Körper wieder aus denselben Elementen aufzubauen, in welche man sie zuvor zerlegt hat.

Diese ersten Ergebnisse finden eine allgemeine Bestätigung durch die Erfahrung. Dieselbe ist hinreichend ausgedehnt, dass die Anwendbarkeit der synthetischen Methoden auf unorganische Körper im Wesentlichen heute keinem Zweifel mehr unterworfen ist. In den meisten Fällen genügt die Kenntniss der Natur und des Verhältnisses der Elemente, welche einen Grundstoff zusammensetzen, um die regelmässigen Processe

ableiten zu können, vermittels deren man die natürlichen Verbindungen reproduciren kann. Was den Erfolg der Experimente sichert, das ist die verhältnissmässig grosse Zahl der unorganischen Elemente im Vergleich mit der geringen Mannichfaltigkeit der Verhältnisse, nach denen sie sich verbinden und die Beständigkeit der durch ihre Verbindung entstehenden Körper.

So kann die unorganische Chemie im allgemeinen die Ergebnisse der Analyse durch die Synthese bestätigen und Schritt für Schritt an der Hand dieser beiden Methoden fortschreiten, deren gleichzeitige Anwendung zur Erreichung zuverlässiger Ergebnisse unumgänglich nothwendig ist.

Es muss indessen bemerkt werden, dass die Anwendbarkeit der synthetischen Methode nicht ebenso ausgedehnt ist, als die der analytischen. Die analytische Methode umfasst sowol die Trennung der Naturkörper in ihre nähern Bestandtheile, als auch die Zerlegung dieser nähern Bestandtheile in ihre Elemente. Die synthetische Methode dagegen ist nur zur Umkehrung des letztern Schritts anwendbar, d. h. zur Wiedererzeugung der chemisch bestimmten nähern Bestandtheile aus den Elementen, dagegen kann ihre Aufgabe nicht die künstliche Bildung der Gesteine und Gebirgsschichten sein, welche durch die natürliche Vereinigung derselben gebildet sind. Diese Gesteine und Gebirgsformationen haben sich unter dem Einfluss mechanischer und geologischer Kräfte gebildet, die zum grössten Theil von den Molekularkräften, welche die chemischen Erscheinungen hervorbringen, durchaus verschieden sind. Die Bildung der Gesteine zu erklären und wol auch nachzuahmen, z. B. den Granit künstlich zu erzeugen, ist Sache des Geologen. Die Chemie kann sich keine andere Aufgabe stellen, als den Quarz, den Feldspat, überhaupt die Bestandtheile der Gesteine und Gebirgsarten zu erzeugen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied, welcher in der organischen Chemie noch deutlicher hervortreten wird.

IV.

Die allgemeinen Probleme, welche soeben für die Mineralsubstanzen aufgestellt und begrenzt worden sind, finden sich in gleicher Weise bei der Analyse der Bestandtheile der lebenden Wesen wieder. Sie sind hier von um so grösserm Interesse, als sie das Verständniss und die Reproduction derjenigen chemischen Vorgänge umfassen, welche sich in den organischen Wesen vollziehen. Indessen bedurfte es in der organischen Chemie einer langen Zeit, bis die Lösung dieser Probleme ebenso einleuchtend wurde und eine ebenso unumwundene Anerkennung fand, als in der unorganischen Chemie. Die Analysen in der Thier- und Pflanzenchemie sind noch sehr unvollkommen und liefern für die Synthese nur eine schwankende Grundlage. Auch waren die Ansichten über die organische Synthese bis vor zwanzig Jahren noch verworren und wenig anerkannt.

Wenn sich diese Verhältnisse seitdem geändert haben und die Synthese eine hervorragende Stellung in der organischen Chemie eingenommen hat, so ist wol dem Verfasser des vorliegenden Werks die Bemerkung gestattet, dass die allgemeinen Aufgaben und Methoden der Synthese vor seinen eigenen Untersuchungen kaum eben aufgestellt waren. Jetzt haben alle den neuen Weg betreten, denn es ist das Eigenthümliche der wissenschaftlichen Wahrheiten, sobald sie einmal ausgesprochen und begriffen sind, von allen angenommen zu werden und als Gemeingut aller bei weitern Untersuchungen als Führer zu dienen. Es sind dies ganz neue Fortschritte und es liegt der Geschichte der Wissenschaft und des menschlichen Geistes ob, ihre Entwickelung darzulegen.

Die langjährige Unvollkommenheit der organischen Chemie darf uns nicht überraschen. Hat es doch thatsächlich etwas Befremdendes, die chemischen Ideen auf ein Thier oder eine Pflanze anzuwenden, wie aus dem Beispiel der Analyse der Citrone hervorgeht. An Stelle

dieser so verschiedenen, aber zu einem gemeinsamen und bestimmten Zweck vereinigten Organe, an Stelle dieser aus Fasern und Zellen gebildeten Gewebe, an Stelle dieser letzten sichtbaren Elemente, in welche die mikroskopische Analyse die verschiedenen Theile eines lebenden Wesens auflöst, sieht die Chemie nur eine unbestimmte Anhäufung unmittelbarer Bestandtheile, wie Citronensäure, Holzfaser, Traubenzucker, Citronenöl, lauter abstracte Dinge, deren Eigenschaften unabhängig von ihrer äussern Erscheinung, welche sie in den lebenden annehmen können, betrachtet werden müssen. Das äussere Ansehen und die Form derselben hängt nämlich keineswegs von den chemischen Gesetzen im engern Sinne ab, sondern die bestimmten Aggregate, die aus ihrer Vereinigung entstehen, d. h. die lebenden Wesen selbst betrachtet man in chemischer Hinsicht nur gewissermaassen als die Laboratorien, in welchen sich die materiellen Grundstoffe unaufhörlich assimiliren, eliminiren und transformiren, und zwar nach unwandelbaren Gesetzen, welche die Analyse zu erforschen strebt.

Noch mehr muss es befremden, wenn man bedenkt, dass die nähern Bestandtheile der lebenden Wesen, die ersten Producte der Analyse, durch eine weitere Analyse zerstört und auf drei oder vier Elementarbestandtheile, ähnlich den durch die Mineralanalyse dargestellten, zurückgeführt werden können. Wie wenig gleichen diese Elemente den Stoffen, durch deren Zerlegung sie gewonnen werden! Von den vier einfachen Körpern, welche die lebenden Wesen zusammensetzen, sind drei gasförmig, der Sauerstoff und der Stickstoff, beides Bestandtheile der Luft, und der Wasserstoff, ein wesentlicher Bestandtheil des Wassers. Der vierte ist ein fester Körper, der Kohlenstoff, das charakteristischste aller Elemente, die zur Bildung der organischen Substanzen beitragen. Diese vier Hauptbestandtheile in Verbindung mit geringen Mengen von Schwefel, Phosphor und einiger anderer Stoffe sind die

einzigen Elemente, welche die Natur zur Bildung der unbegrenzten Mannichfaltigkeit der thierischen und pflanzlichen Körper anwendet. Die Combination derselben erzeugt Millionen von verschiedenen und bestimmten Substanzen.

Jetzt wird es einleuchten, wie ausserordentlich schwierig die Probleme der Synthese in der organischen Chemie sind. Denn es handelt sich für den Chemiker darum, durch die ihm zu Gebote stehenden Mittel und nur mit Hülfe der einfachen Körper die unbegrenzte Menge unmittelbarer Grundstoffe zu reproduciren, aus denen die lebenden Wesen bestehen. Es handelt sich gleichzeitig darum, die wägbaren Umwandlungen nachzuahmen, welche diese Grundstoffe erleiden und durch deren Wirkung die Thiere und Pflanzen sich ernähren, erhalten und entwickeln. In dieser neuen Reihe von Untersuchungen sind die Schwierigkeiten so gross, dass man die Möglichkeit des Erfolgs lange Zeit bezweifelt und eine scharfe Grenzlinie zwischen der unorganischen und organischen Chemie gezogen hatte. Diese Zweifel schienen um so begründeter, als sie sich auf das Mislingen der ersten Versuche einer Synthese stützen konnten. Uebrigens nahmen sie ihre Hauptargumente aus der Verwirrung zweier wesentlich verschiedener Dinge, der Bildung der unmittelbaren Bestandtheile der lebenden Wesen und der Bildung der Zellen, Gewebe und Organe, zu denen dieselben in dem lebenden Wesen selbst vereinigt sind. Das letztere Problem ist der Chemie ebenso fremd, wie die Bildung von Gesteinen und Gebirgsschichten. Die Lösung desselben ist vielmehr Sache des Physiologen. Die Bildung der unmittelbaren Bestandtheile dagegen ist ein rein chemisches Problem. Bei dem gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft müssen die experimentellen Untersuchungen darauf gerichtet sein, aus den Elementen die unmittelbaren Bestandtheile darzustellen, künstlich die Reihe von Veränderungen zu reproduciren, welche sie im Innern der organisirten Wesen erleiden.

Es ist indessen nöthig, etwas näher auf den Gegenstand einzugehen, um den von der organischen Chemie befolgten Gedankengang darzulegen und um das eigentliche Object und die Grenzen der Anwendbarkeit der im vorliegenden Werk besprochenen Methoden vollständig zu bestimmen.

V.

Lange Zeit glaubte man, die organisirten Körper seien nicht denselben Gesetzen wie die leblosen unterworfen, sondern die Veränderungen ihrer Materie seien von eigenthümlichen Gesetzen und besondern Kräften abhängig, die mit denen der unorganischen Materie in Widerspruch ständen. Buffon betrachtete die lebenden Wesen als von einer eigenthümlichen, von der unorganischen wesentlich verschiedenen Materie gebildet. „Es gibt", sagte er, „eine in allen thierischen und pflanzlichen Substanzen allgemein verbreitete beseelte organische Materie, welche gleichzeitig zu ihrer Ernährung, Entwickelung und Fortpflanzung dient."[1] Allein diese Unterscheidung hat den Resultaten der organischen Chemie gegenüber nicht aufrecht erhalten werden können, denn diese hat die Mineralien, Pflanzen und Thiere auf dieselben Elementarbestandtheile zurückgeführt. Dennoch hat die Mehrzahl der Chemiker, auf die Unausführbarkeit der Synthese in der organischen Chemie gestützt, noch bis vor kurzer Zeit angenommen, die in der unorganischen Natur wirkenden Kräfte seien wesentlich verschieden von denjenigen, welche in der organischen Natur wirksam sind. „In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz andern Gesetzen zu gehorchen, als in der todten; die Producte ihrer gegenseitigen Einwirkungen werden daher ganz anders, als in dem Gebiete der unorganischen Natur. Die

[1] Histoire des animaux, chap. XII. Oeuvres complètes de Buffon (Paris 1836), IV, 52.

Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der todten Natur und den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, dass wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie auszumitteln."[1] Diese von Berzelius vor fünfundvierzig Jahren geschriebenen Worte bezeichnen allerdings den damaligen Zustand der Chemie, denn sie konnte wol die unter dem Einfluss des Lebens gebildeten organischen Substanzen zerlegen, nicht aber dieselben aus den durch die Analyse gelieferten Elementarkörpern wieder aufbauen. Der einzige entscheidende Beweis, auf den man sich damals berufen konnte, war also dieser: Die Identität der in den beiden Theilen der Chemie wirkenden Kräfte konnte nur durch die Identität der wesentlichsten Wirkungen derselben nachgewiesen werden. Einen solchen Nachweis zu liefern, war man in jener Epoche allerdings nicht im Stande.

Man überzeugt sich leicht von der Richtigkeit dieser Behauptung Berzelius', wenn man sich den Entwickelungsgang der Wissenschaft bis auf die letzten Jahre und die Natur der angewandten Methoden vergegenwärtigt. Die Entwickelung vollzog sich wesentlich auf analytischem Wege. Ausgehend von der Untersuchung der nähern Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, beschränkten sich die Chemiker anfangs darauf, dieselben darzustellen, zu beschreiben, sie an und für sich zu untersuchen und die Natur ihrer letzten Zersetzungsproducte, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Wasser, Kohlensäure, Ammoniak u. s. w. zu erkennen. Später suchten sie die einen in die andern umzuwandeln und neue den natürlichen organischen Grundstoffen analoge Verbindungen darzustellen, indem sie diese in systematischer Weise durch chemische Reagentien zerstörten.

---

[1] Berzelius, Lehrbuch der Chemie (3. Aufl., deutsch von Wöhler, 1837), VI, 3.

Von den complicirten festen und oft unkrystallinischen, unter dem Einfluss des Lebens entstandenen Bestandtheilen ging man zu flüchtigen und bestimmten einfachern Körpern über, von diesen zu noch einfachern und endlich zu den Elementen.

Die regelmässige Reihe dieser Umwandlungen, sowie die zur Hervorbringung derselben angewandten Methoden können sehr schön an dem Beispiel des Stärkemehls gezeigt werden. Das Stärkemehl ist eine ternäre Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es ist nicht krystallisirt und zeigt eine bestimmte Structur, welche von der Form der Zellen abhängt, in deren Innerm es sich gebildet hat; es ist ausserdem eine unlösliche, durch Wärme und chemische Agentien leicht zerstörbare Substanz. Lassen wir eine verdünnte Säure auf das Stärkemehl einwirken, so verwandelt es sich in eine neue Verbindung, den Traubenzucker, eine krystallinische, in Wasser lösliche Substanz, die schon weiter von der Organisation entfernt ist, als das Stärkemehl, aber noch sehr leicht zerstörbar. Aus dem Zucker entstehen dann wieder Producte, die einfacher sind, als er selbst. So liefert er z. B. unter dem Einfluss eines Ferments Alkohol und Kohlensäure. Das letztere ist eine binäre und unorganische Verbindung; der Alkohol dagegen besitzt noch im hohen Grade die Eigenschaften organischer Körper. Er ist wie der Traubenzucker und das Stärkemehl eine ternäre Verbindung, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, aber seine Zusammensetzung ist weniger verwickelt als diejenige der Körper, durch deren Umwandlung er entstanden ist. Der Alkohol ist bekanntlich eine flüchtige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit mit vollkommen bestimmten physikalischen Eigenschaften. Er kann in Dampf verwandelt werden, ohne sich zu zersetzen, ein Umstand, aus welchem schon seine einfachere Zusammensetzung und grössere Beständigkeit im Vergleich mit dem Zucker und dem Stärkemehl ersehen werden kann. Ebenso widersteht der Alkohol

viel besser der Wirkung der Wärme, der Säuren und der concentrirten Alkalien. Indessen ist der Alkohol, wie bereits bemerkt, noch eine organische Substanz; seine Beständigkeit, wenn auch bedeutender als die des Zuckers, kann keineswegs mit der des Wassers oder der Kohlensäure verglichen werden. Aueh er erleidet unter der Einwirkung neuer chemischer Agentien neue Zersetzungen. Es genügt z. B., Schwefelsäure auf ihn einwirken zu lassen, um ihn in Wasser und ölbildendes Gas zu zerlegen. Die neue, bei dieser dritten Zerlegung gebildete Substanz, das ölbildende Gas, ist noeh einfaeher als der Alkohol, denn sie ist nur eine binäre Verbindung, ein Kohlenwasserstoff. Sie ist gasförmig und widersteht besser der Einwirkung chemischer Agentien. Indessen gehört das ölbildende Gas noeh nieht zu den unorganischen Körpern; es ist leichter zerstörbar als Wasser und Kohlensäure. Eine intensive Hitze ist hinreichend, um es in Wasserstoff und einen einfachern Kohlenwasserstoff, das Acetylen, zu zerlegen. Dieses letztere ist wieder in seine Bestandtheile, Kohlenstoff und Wasserstoff, zerlegbar. Hiermit ist das Ende der Analyse erreieht.

Auf diese Weise kann man durch eine Reihe von bestimmten Umwandlungen vom Stärkemehl zum Zucker gelangen, dann zum Alkohol, zum ölbildenden Gas, zum Acetylen, endlich zum Kohlenstoff, Wasserstoff, Wasser und der Kohlensäure. Diese Reihe von sueeessiven Zerlegungen liesse sich in ähnlichen Phasen in Beziehung auf alle aus lebenden Wesen gewonnene Körper wiederholen. So geht man im allgemeinen von ternären, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gebildeten Körpern zu Kohlenwasserstoffen über. Daher haben die modernen Arbeiten sämmtliehe organisehe Verbindungen um die Alkohole und Kohlenwasserstoffe gruppirt.

Alle diese Veränderungen unter dem Einfluss der chemischen Agentien hatten bis dahin einen gemeinsamen Charakter. Die Elemente der Körper, welche diese Veränderungen erleiden, näherten sich immer mehr

ihrer vollkommenen Zersetzung. Anstatt die unter dem Einfluss des Lebens gebildeten organischen Körper auf einmal vollständig zu zerlegen, zerlegte man sie nach und nach in einer regelmässigen Stufenfolge, indem man von dem ursprünglichen zusammengesetzten Körper zu weniger complicirten Verbindungen überging, von diesen wieder zu andern und so weiter, bis man die einfachen Endproducte einer totalen Zerlegung erreicht hatte. Daher diese schöne Reihe von Arbeiten, die in den letzten dreissig Jahren ausgeführt wurden, vermittels deren so viele künstliche Verbindungen auf dem Wege einer solchen stufenweise fortschreitenden Zerlegung dargestellt wurden und welche die analytischen Grundlagen für die Klassifikation der organischen Substanzen geliefert haben. Allein man war nicht im Stande, diese Stufenleiter rückwärts zu durchlaufen, von den Elementen auszugehen, um blos durch das Spiel der Affinitäten, die man in der unorganischen Chemie wirken zu lassen gewohnt ist, die Kohlenwasserstoffe, dann die Alkohole uud mehr und mehr zusammengesetzte Körper zu bilden.

Auch die in der unorganischen Chemie beobachteten Verbindungsgesetze schienen zur Erklärung der in der organischen Natur beobachteten Thatsachen unzureichend, gleichsam als wenn den organischen Körpern bis ins Innerste etwas Vitales innewohnte und ihnen das eigenthümliche Gepräge ertheilte, welches sie sofort als Glieder einer Familie erkennen liesse.

Dieser fundamentale Unterschied zwischen der Entwickelung der organischen und unorganischen Chemie fand sich selbst in der Darstellungsweise wieder, welche in beiden Wissenschaften befolgt wurde. Während die unorganische Chemie von den einfachen Körpern ausgeht und nach und nach zu den binären, ternären u. s. w. Verbindungen fortschreitet, die sich durch Combination der Elemente zu je zweien, dreien u. s. w. bilden, während sie immer vom einfachen zum Zusammengesetzten übergeht, schlug die organische Chemie im allgemeinen

den umgekehrten Weg ein. Bis gegen das Jahr 1860 glaubten alle Gelehrten, welche dieselbe bearbeitet haben, den Ausgangspunkt in den unmittelbaren Producten der Organisation nehmen zu müssen, indem sie vom Bekannten zum Unbekannten fortschritten und sich auf nichts anderes stützten, als das Experiment. Im allgemeinen gingen sie vom Holzstoff und dem Stärkemehl zum Zucker über, vom Zucker zum Alkohol, vom Alkohol endlich zu den Kohlenwasserstoffen, d. h. sie wählten von allen Verbindungen, die wir in den lebenden Wesen antreffen, die complicirtesten zum Ausgangspunkt und stiegen durch eine fortschreitende Analyse zu immer einfachern Körpern, schliesslich zu den binären Verbindungen und den Elementen herab. Es fehlte daher der Wissenschaft eine unabhängige feste Grundlage. Wenn einige Chemiker dieser Epoche den umgekehrten Weg in der Anordnung eingeschlagen haben, so waren sie trotzdem genöthigt, den organischen Verbindungen, welche sie in erster Linie beschreiben wollten, denselben physiologischen Ursprung zu geben, wie alle andern, d. h. sie waren genöthigt, sie aus andern complicirtern organischen Verbindungen zu erhalten, welche nur die lebenden Wesen hervorbringen können, eine eigenthümliche, doch unvermeidliche Vermischung der Chemie und Naturgeschichte, durch welche die Wissenschaft einen Theil ihres streng wissenschaftlichen Charakters einbüsst.

Aus diesen Bemerkungen geht hervor, welche Unterschiede bisjetzt die organische Chemie von der unorganischen in dreifacher Beziehung getrennt haben, nämlich in Beziehung auf den allgemeinen Gang der Entdeckungen, die Beschaffenheit der Methoden und die Art, das Ganze darzustellen. Diese Unterschiede hatten im wesentlichen ihren Grund in der Unausführbarkeit der Synthese in der organischen und der Ausführbarkeit derselben in der unorganischen Chemie.

Auch früher war es allerdings bereits gelungen, einige den organischen Verbindungen analoge Substanzen aus

ihren Elementen darzustellen. Der Harnstoff ist das älteste und treffendste Beispiel dieser ältern Synthesen. Allein die Bildung dieser zwei bis drei, nach Berzelius „auf der äussersten Grenze zwischen organischer und unorganischer Zusammensetzung"[1] und ausserhalb des eigentlichen Gebietes der organischen Chemie stehenden Verbindungen ist nicht hinreichend, um die Frage allgemein zu erledigen. Auch Berzelius bemerkt in dieser Hinsicht: „Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solcher Producte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Producten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, so ist doch diese unvollständige Nachahmung immer zu unbedeutend, als dass wir jemals hoffen dürften, organische Stoffe künstlich hervorzubringen und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur gelingt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen."[2]

Die Beispiele der Synthese waren bis dahin so selten, so vereinzelt und unfruchtbar, dass man fast allgemein die Hoffnung aufgegeben hatte, nach einem allgemein anwendbaren Verfahren die organischen Substanzen aus ihren Elementen darzustellen. Was auch die theoretischen Ansichten über diesen Gegenstand waren, kein Alkohol war experimentell aus einem Kohlenwasserstoff, kein Kohlenwasserstoff aus den Elementen dargestellt worden. Die ausserordentliche Veränderlichkeit der organischen Verbindungen, ihre eigenthümliche Physiognomie und ihre leichte Zersetzbarkeit unter der Einwirkung der schwächsten Kräfte verleitete immer noch mehrere Chemiker zu der Annahme, ihre Bildung im Innern der organischen Wesen sei „von der geheimnissvollen Wirkung der Lebenskraft abhängig, die sich im Gegensatz und im beständigen Kampf mit denjenigen Kräften befinden, welche wir als die Ursache der gewöhnlichen chemischen Vorgänge zu betrachten gewohnt

[1] Berzelius, Lehrbuch, VI, 26.
[2] Berzelius, Lehrbuch, VI, 27.

sind."[1] So konnte auch Gerhardt noch vor dreissig Jahren bei Besprechung seines Klassifikationssystems sagen: „Die Thätigkeit des Chemikers ist das gerade Gegentheil von der Thätigkeit der Natur; er verbrennt, zerstört, analysirt, die Lebenskraft allein wirkt synthetisch, sie richtet das durch die chemischen Kräfte zerstörte Gebäude wieder auf."[2]

Es geht aus diesen Citaten hervor, in welchem unvollkommenen Zustande sich die organische Chemie bis in die letzten Jahre befand und wie weit sie davon entfernt war, ihre Lehren auf dieselben einfachen und feststehenden Grundlagen aufzubauen, wie die unorganische Chemie. Mit einem Wort, die organische Chemie war bis dahin auf analytischem Wege fortgeschritten, indem sie sich mit den Gesetzen der zahllosen Umformungen beschäftigte, welche die durch die lebenden Wesen gebildeten Substanzen durch die chemischen Agentien erleiden. Allein war diese Analyse vollständig? Geben diese Gesetze eine genügende Vorstellung von allen Kräften, welche die Bildung der organischen Substanzen selbst beherrschen? Nein, diese kann nur die Synthese liefern; sie allein kann in unwiderlegbarer Weise die Identität der in der unorganischen und in der organischen Chemie wirkenden Kräfte nachweisen, indem sie den Nachweis liefert, dass die erstern genügen, um alle Wirkungen und alle Verbindungen, welche die letztern hervorbringen, zu reproduciren.

VI.

Ich habe mich seit zwanzig Jahren mit dieser Aufgabe beschäftigt und meine „Chimie organique fondée sur la synthèse" (1860) enthält die ersten allgemeinen Resultate meiner Untersuchungen. Ich habe es unter-

---

[1] Gerhardt, Précis de chimie organique, I, 2. 3 (1844).
[2] Comptes rendus, XV, 498.

nommen, in der organischen Chemie denselben Weg einzuschlagen, den man seit einem Jahrhundert in der unorganischen einschlägt, nämlich die organischen Materien durch Combination der Elemente mit ausschliesslicher Hülfe der chemischen Kräfte darzustellen. Der Erfolg dieser Experimente gestattet nunmehr, die ganze Wissenschaft mit aller Strenge so darzustellen, dass man vom Einfachen zum Zusammengesetzten, vom Bekannten zum Unbekannten fortschreitet, ohne sich auf andere Ideen zu stützen als diejenigen, die sich aus dem rein physikalischen und chemischen Studium der unorganischen Substanzen ergeben. Anstatt, wie früher, ihren Ausgangspunkt in den Erscheinungen des Lebens zu nehmen, hat die organische Chemie jetzt eine unabhängige Grundlage; sie kann ihrerseits der Physiologie Dienste leisten, während sie früher lange Zeit die Dienste der Physiologie in Anspruch nehmen musste.

Dieser neue Entwickelungsgang der organischen Chemie gründet sich auf dieselben Gedanken, welche die Synthese in der unorganischen Chemie begründet haben. In beiden Fällen hat man den Gang der Analyse einfach umzukehren. Die organische Analyse zerlegt, wie gezeigt wurde, die natürlichen Körper; sie bildet zunächst flüchtige Körper, namentlich Alkohole; von diesen geht sie zu den Kohlenwasserstoffen und von diesen zu den Elementen über.

Ich habe das Problem umgekehrt und die einfachen Körper, den Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zum Ausgangspunkt genommen und durch Combination dieser Elemente organische Verbindungen, zunächst binäre, ternäre u. s. w. dargestellt, welche mit den nähern Bestandtheilen der organischen Körper gleichartig oder identisch waren.

Ueber die Reihenfolge dieser synthetischen Bildungen ist Folgendes zu bemerken. Die Substanzen, welche man zunächst durch rein chemische Methoden darstellt, sind die wichtigsten Kohlenwasserstoffe, d. h. die fundamentalen binären Grundstoffe der organischen Chemie.

Um dieselben aus unorganischen Verbindungen und den Elementen selbst darzustellen, können zwei allgemeine Methoden befolgt werden, welche beide die Umkehrungen der in der organischen Analyse befolgten Methoden sind.

Zur Ausführung der Synthese kann man entweder von den freien Elementen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, ausgehen, um aus ihnen in successiver Weise die Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren u. s. w. zu bilden, oder man kann von den vollständig oxydirten Elementen, d. h. dem Wasser und der Kohlensäure ausgehen, um der Reihe nach dieselben Verbindungen hervorzubringen. Jede dieser beiden Methoden habe ich angewandt.

Nehmen wir zunächst die freien Elemente zum Ausgangspunkt. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff widerstreben keineswegs, wie man lange Zeit glaubte, einer directen Vereinigung, vielmehr verbinden sie sich direct unter der Einwirkung des elektrischen Funkens, und zwar in den einfachsten Verhältnissen, die sich denken lassen, nämlich nach gleichen Atomen (12 Theile Kohlenstoff und ein Theil Wasserstoff) und bilden einen ersten gasförmigen Kohlenwasserstoff, das Acetylen. Dies ist heute die einfachste und zweckmässigste Basis der organischen Synthese.

Das Acetylen steht nämlich durchaus nicht isolirt, sondern es erzeugt durch unmittelbare Umwandlungen eine Menge anderer Verbindungen. Es vereinigt sich mit Wasserstoff, Sauerstoff[1], Stickstoff[2], mit Metallen, kurz mit den meisten übrigen Elementen. Nur die Bildung der Kohlenwasserstoffe wollen wir etwas näher betrachten. Acetylen und Wasserstoff verbinden sich nach gleichen Volumen und bilden das ölbildende Gas oder Aethylen. Ein weiterer Zuwachs des Wasserstoff-

---

[1] Directe Synthese der Oxalsäure und Essigsäure.
[2] Directe Synthese der Cyanwasserstoffsäure.

gehaltes erzeugt den Aethylwasserstoff oder das Aethan. Durch eine zweckmässige Zerlegung dieses letztern endlich, welche durch Rothglühhitze bewirkt werden kann, erhält man Methan oder Sumpfgas. Diese vier Kohlenwasserstoffe bilden die einfachsten Verbindungen, welche der Kohlenstoff[1] mit dem Wasserstoff eingeht:

Acetylen: (2 Vol.) Ȼ H^1
Aethylen: (2 Vol.) Ȼ H^2
Aethan: (2 Vol.) Ȼ H_3
Methan: (4 Vol.) Ȼ H^4.

So erzeugt das durch directe Synthese gewonnene Acetylen die drei übrigen Kohlenwasserstoffe. Sämmtliche vier Kohlenwasserstoffe stehen untereinander in einer solchen Gleichgewichtsbeziehung, dass jeder beliebige von ihnen bei Rothglühhitze und bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff eine gewisse Menge der drei übrigen erzeugt.

So bildet das Acetylen durch seine Vereinigung mit dem Wasserstoff nicht nur die einfachsten Kohlenwasserstoffe, sondern es lässt sich auch condensiren, und zwar ebenfalls direct und unter dem Einfluss der Wärme. Man gewinnt so auf synthetischem Wege das Benzol, einen Kohlenwasserstoff, dessen Volumgewicht das Dreifache vom Volumgewicht des Acetylens ist. Man kann auch das Acetylen direct mit den übrigen Kohlenwasserstoffen, wie Aethylen, Benzol u. s. w. vereinigen, wodurch man neue Kohlenwasserstoffe auf synthetischem Wege erzeugt, wie z. B. Crotonylen, Styrolen, Naphthalin, Anthracen u. s. w. Diese neuen Kohlenwasserstoffe erzeugen dann ihrerseits, der Einwirkung der Wärme ausgesetzt oder mit Wasserstoff combinirt, alle übrigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Kurz, hat man einmal das Acetylen, so hat man in ihm die Grundlage zur experimentellen Darstellung aller übrigen Kohlenwasserstoffe gewonnen.

---

[1] C = 12 = ein Atom Koqlenstoff = 2 Aequivalente, C_2.

Die wichtige Rolle, welche das Acetylen in der Synthese spielt, erklärt sich nicht nur durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung, sondern auch durch den Umstand, dass es aus den Elementen unter Wärmeabsorption entstanden ist. Es enthält aus diesem Grunde einen Ueberschuss von Energie, welcher bei der Bildung der übrigen Verbindungen nach und nach verbraucht wird. Dies ist eins der wichtigsten Geheimnisse der Synthese.

Dies ist der directeste Weg zur Darstellung organischer Verbindungen. Die zweite Methode ist vielleicht von nicht geringerer Bedeutung, weil sie von dem Wasser und dem Kohlendioxyd (Kohlensäure) ausgeht, denselben Verbindungen, welche den Thieren und Pflanzen den Kohlenstoff und Wasserstoff liefern.

Sollen diese Körper den Ausgangspunkt der Synthese bilden, so verwandelt man die Kohlensäure zunächst durch leicht ausführbare Processe in Kohlenoxyd. Dann nimmt man dies Kohlenoxyd, also eine rein unorganische Substanz, und vereinigt es durch den blossen Einfluss der Zeit und der gewöhnlichen Affinitäten mit den Elementen des Wassers. Man erhält so eine erste organische Verbindung, die Ameisensäure. Diese Säure erzeugt durch Einwirkung auf eine unorganische Basis ein Formiat. Zerlegt man dies Formiat durch die Wärme, so verbinden sich der Kohlenstoff des Kohlenoxyds und der Wasserstoff des Wassers im Entstehungszustande und erzeugen neue Kohlenwasserstoffe. So bildet sich zunächst regelmässig Sumpfgas. Gleichzeitig erleidet ein Theil des entstandenen Gases eine Condensation und verwandelt sich in ölbildendes Gas, Propylen u. s. w. Analoge Methoden setzen uns in den Stand, alle wichtigern Kohlenwasserstoffe durch Condensation aus den Elementen darzustellen. So ist der erste Schritt der Synthese nach einer ebenso zuverlässigen, wenn auch vielleicht weniger eleganten Methode als im ersten Falle ausgeführt. Dagegen bietet sie ein besonderes Interesse durch den Umstand, dass

sie von denselben Verbindungen ausgeht, wie die lebende Natur, obwol sie sich ganz anderer Mittel bedient als jene.

Indessen wollen wir zunächst in der allgemeinen Betrachtung der synthetischen Methoden fortfahren.

Sobald die Darstellung der Kohlenwasserstoffe ausgeführt ist, bilden diese den Ausgangspunkt für die Synthese der Alkohole. Aus Sumpfgas und Sauerstoff stellt man den Methylakohol dar, aus dem ölbildenden Gas und den Elementen des Wassers den gewöhnlichen Alkohol (Aethylalkohol), aus Propylen und den Elementen des Wassers den Propylalkohol u. s. w.

Dies sind die allgemeinen Methoden, nach denen ich die Synthese der Kohlenwasserstoffe und Alkohole ausgeführt habe. Diese beiden Gruppen von Verbindungen sind die ersten und am schwierigsten zu erzeugenden Producte der Synthese. Die Kohlenwasserstoffe und Alkohole sind allerdings vielleicht die charakteristischsten unter den organischen Verbindungen. Es gibt keine analogen Verbindungen in der unorganischen Chemie. Sie bilden das Fundament unsers Gebäudes und die Quelle für die Darstellung der übrigen Verbindungen. Die Anwendung langsamer Wirkungen und schwacher Affinitäten reicht zur Darstellung derselben aus. Auf dieselben Methoden gestützt kann man noch weiter fortschreiten, denn je complicirter die Verbindungen sind, zu denen man sich erhebt, desto leichter und mannichfaltiger werden die Reactionen, und die Quellen der Synthese mehren sich mit jedem Schritt. Den wesentlichsten Punkt im System der organischen Synthese bildet allerdings die Darstellung der ersten Glieder, d. h. der Kohlenwasserstoffe und Alkohole aus ihren Elementen. Sie ist um so schwieriger, als diese ersten Glieder, das Acetylen, das ölbildende Gas, die Ameisensäure, aus ihren nächsten Bestandtheilen unter Wärmeabsorption hervorgehen, während sie selbst dagegen die übrigen organischen Verbindungen unter Freiwerden von Wärme erzeugen. Dies erklärt einerseits

die Schwierigkeit, andererseits aber auch die Wichtigkeit der Darstellung dieser ersten Glieder. Auch ist es diese synthetische Darstellung allein, welche jede Grenzlinie zwischen der organischen und unorganischen Chemie principiell verwischt.

Die Darstellung dieser Verbindungen ist um so wichtiger, als sie die neuen Resultate mit den bisherigen Arbeiten in der organischen Chemie verknüpft. Die Chemiker wissen heute vermittels der Alkohole und Kohlenwasserstoffe eine Menge anderer Verbindungen darzustellen, wie z. B. die Aldehyde, die ersten Oxydationsproducte, zu denen die meisten sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele gehören, ebenso die in den Pflanzen und Thieren so verbreiteten organischen Säuren. Combinirt man diese Alkohole und Kohlenwasserstoffe mit den Säuren, so erhält man die zusammengesetzten Aether, eine neue der organischen Chemie angehörende Klasse von Substanzen, die sich in der Pflanzenwelt wiederfinden. Die Gesammtheit dieser Resultate umfasst die meisten ternären Verbindungen. Man kann indessen noch weiter fortschreiten. Die Alkohole nämlich, die Aldehyde und Säuren erzeugen mit Ammoniak verbunden quaternäre, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehende Substanzen, die sogenannten Amide und organischen Basen.

So dringt die Synthese von den Elementen ausgehend bis in das Gebiet der complicirtesten Substanzen vor, und eine Grenze ihres Vordringens ist nicht ersichtlich. Vergegenwärtigt man sich die fast unbegrenzte Menge der organischen Verbindungen von den Körpern, die man künstlich darstellen kann, wie die Kohlenwasserstoffe und Alkohole nebst ihren Derivaten bis zu denen, welche bisjetzt nur in der Natur vorkommen, wie die Zuckerarten und stickstoffhaltigen Körper thierischen Ursprungs, so schreitet man in unmerklichen Uebergängen von einem Glied zum andern und bemerkt keine absolute und scharfe Grenze, die man als unüberschreitbar ansehen müsste. Man darf daher behaupten, dass

die organische Chemie nunmehr auf derselben experimentellen Grundlage aufgebaut ist, wie die unorganische. In beiden Wissenschaften beruht die Synthese sowol als auch die Analyse auf der Wirkung derselben Kräfte auf dieselben Elemente.

Aus diesen Bemerkungen geht deutlich hervor, welchen Weg die Synthese einschlägt, wie sie zunächst die Fundamente des Gebäudes legt und den weitern Ausbau desselben beginnt, indem sie die neuen Resultate mit andern, unter einem ähnlichen Gesichtspunkt und nach ähnlichen, den unorganischen entsprechenden Methoden gewonnenen Resultaten in Verbindung setzt. Man sieht ferner, wie den neuen Methoden analytischer Bildung eine neue Auffassung der ganzen Wissenschaft und der neuen allgemeinen Beziehungen zwischen ihren Theilen entspricht. Was vor allem diese neuen Beziehungen und diese neuen Gesichtspunkte charakterisirt, was sie wesentlich von den vorübergehenden Ansichten, die in der Wissenschaft aufeinander gefolgt sind, unterscheidet, ist der Umstand, dass sie nicht auf Conjecturen, auf mehr oder weniger unbestimmten Vermuthungen, sondern auf erwiesenen Thatsachen beruhen. Durch diese neuen Gesichtspunkte erhält die Wissenschaft eine selbstständige Begründung, unabhängig von den unvollständigen und unbestimmten, auf analytische Vorgänge begründeten Systemen. Endlich liefert die Anwendung der allgemeinen Processe, welche aus diesem Reichthum von Ideen und Arbeiten entspringen, auf natürliche Substanzen den synthetischen Bestrebungen eine von Tag zu Tag fester begründete Basis. Sie ermöglicht bereits heute die rein synthetische Darstellung einer grossen Anzahl organischer Substanzen; sie eröffnet gleichzeitig den zukünftigen Untersuchungen ein unbegrenztes Feld.

Ausserhalb dieses ersten, einigermaassen aufgeklärten und der strengen chemischen Forschung zugänglich gemachten Gebietes stehen noch eine grosse Menge natürlicher Substanzen, welche noch nicht künstlich dar-

gestellt, zum Theil noch nicht einmal einem genügenden analytischen Studium unterworfen worden sind. Die Untersuchung dieser Körper muss jetzt mit Hülfe derselben Ideen und allgemeinen Methoden, welche die Bildung der Fundamentalverbindungen ermöglicht haben, in Angriff genommen werden. Schon dringt die Synthese immer mehr in neue Regionen. Die Reproduction der neutralen Fettkörper hat seit dem Jahre 1854 das Beispiel geliefert, dass eine ganze Klasse natürlicher Verbindungen dieser Art auf synthetischem Wege dargestellt wurden.

Diese Thatsachen, diese erfolgreichen Fortschritte, diese vorausgesehenen Erfolge mehren sich von Tag zu Tag. Die Aufmerksamkeit der Chemiker hat sich jetzt den lange vernachlässigten synthetischen Problemen zugewandt. Eine Aufzählung der erreichten Erfolge ist nichts anderes, als die Geschichte der Wissenschaft selbst in den letzten zwanzig Jahren. Ich werde sogleich auf dieselbe zurückkommen. Hier mag es genügen, unter den neuesten und glänzendsten Entdeckungen an die Synthese der künstlichen Farbestoffe und des Alizarins zu erinnern. Zunächst noch ein Wort über die durch die neuen Gesichtspunkte angeregten Fragen.

VII.

Die allgemeine Behandlung der synthetischen Methoden hat eine neue, bisjetzt fast unbemerkt gebliebene Art von Betrachtungen in der organischen Chemie hervorgerufen. Man hat sich genöthigt gesehen, allgemein eine ganze Reihe von Problemen aufzustellen, welche bis dahin noch nie in einer zusammenhängenden und systematischen Weise discutirt worden waren, nämlich die umgekehrten Probleme. Diese Probleme bieten sich bei jedem Schritt in den synthetischen Untersuchungen, alle stützen sich auf die Discussion derselben. Ihr Ziel ist, jede Reaction, jede

Zerlegung umzukehren und in allen Fällen von den Umwandlungsproducten zu den ursprünglichen Substanzen zurückzukehren. Um ihre Bedeutung und wahre Tragweite besser ins Licht zu setzen, ist es erforderlich, die umgekehrten Probleme in ihrer Anwendung auf bestimmte Fälle näher zu besprechen. Als Beispiel mag die gegenseitige Verwandlung der verschiedenen binären Kohlenstoffverbindungen ineinander dienen. Diese Untersuchung ist um so interessanter, als sie neben andern Resultaten die Synthese des Methans oder Sumpfgases behandelt.

Der Kohlenstoff bildet mit Sauerstoff die Kohlensäure, mit Schwefel den Schwefelkohlenstoff, mit Chlor ausser andern Verbindungen das Kohlenstoffperchlorid. Die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff endlich ist das Sumpfgas. Diese vier Verbindungen des Kohlenstoffs enthalten sämmtlich in demselben Gasvolum dasselbe Gewicht Kohlenstoff. Zwei derselben, die Kohlensäure und der Schwefelkohlenstoff können durch directe Vereinigung ihrer Elemente erhalten werden. Es ist nun die Frage, wie man aus irgendeiner dieser binären Verbindungen des Kohlenstoffs die drei andern erzeugen kann.

Beginnen wir mit dem Sumpfgas, derjenigen von diesen vier Verbindungen, welche am wenigsten beständig und am leichtesten umzuwandeln ist. Die directe Einwirkung von Chlor auf das Sumpfgas verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur dasselbe in Kohlenstoffperchlorid. Lässt man Schwefel bei Rothglut auf das Sumpfgas einwirken, so bildet sich Schwefelkohlenstoff. Endlich genügt es, das Sumpfgas mit Sauerstoff zu mengen und das Gemenge anzuzünden, um augenblicklich Kohlensäure zu erhalten.

Suchen wir nun analoge Verwandlungen mit dem Kohlenstoffperchlorid hervorzubringen. Lässt man diesen Körper bei Rothglut auf ein unorganisches Sulfid einwirken, so erhält man Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung einer Alkalibasis erhält man Kohlensäure.

Ebenso leicht ist es, das Kohlenstoffperchlorid in Sumpfgas umzuwandeln, indem man Wasserstoff auf dasselbe bei dunkler Rothglut einwirken lässt. Auf diese Weise ergibt sich eine neue Quelle zur synthetischen Darstellung des Sumpfgases, da es zu diesem Zweck hinreicht, zunächst das Kohlenstoffperchlorid darzustellen.

Es bilde zweitens der Schwefelkohlenstoff den Ausgangspunkt der Operationen. Derselbe lässt sich leicht, namentlich wenn man die Wirkung der Wärme zu Hülfe nimmt, durch Aetzkali in Kohlensäure verwandeln. Ebenso verwandelt bei höherer Temperatur das Chlor den Schwefelkohlenstoff in Kohlenstoffperchlorid. Lassen wir endlich gleichzeitig den Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff bei dunkler Rothglut auf ein Metall einwirken, so bewirken wir dadurch die Verbindung freiwerdenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs und erhalten das Sumpfgas. Da nun der Schwefelkohlenstoff aus seinen Elementen dargestellt werden kann, so haben wir hiermit wieder eine neue Methode zur Synthese des Sumpfgases.

Die Kohlensäure endlich ist unter den vier binären Verbindungen des Kohlenstoffs die beständigste. Sie ist am schwierigsten in eine der drei übrigen zu verwandeln. Dennoch lässt sich das gewünschte Ziel erreichen. Die Kohlensäure lässt sich nämlich leicht in Kohlenoxyd verwandeln und dieses bildet, wie bereits bemerkt wurde, wenn es im Moment des Entstehens auf die Elemente des Wassers wirkt, Sumpfgas. Sobald man dieses gewonnen hat, ist nichts leichter, als das Kohlenstoffperchlorid und den Schwefelkohlenstoff darzustellen, sodass auch von diesem Anfangspunkt aus der Kreis der Verwandlungen vollkommen durchlaufen ist.

Wie aus diesem Beispiel hervorgeht, erhält man die directen Reactionen durch die Wirkung der stärksten Affinitäten und der einfachsten Stabilitätsbedingungen, die umgekehrten Reactionen dagegen unter den entgegengesetzten Bedingungen durch die Wirkung des

status nascendi.[1] Das ist der Charakter und die Anwendung der umgekehrten Methoden.

VIII.

Um den allgemeinen Gesichtspunkt des vorliegenden Werks näher zu bestimmen, will ich zunächst eine Uebersicht über die historische Entwickelung der organischen Chemie geben und zeigen, wie die wesentlichen Probleme derselben in den verschiedenen Epochen aufgefasst wurden. In dieser historischen Uebersicht, welche den Inhalt des ersten Buchs bildet, sollen vorzugsweise diejenigen Thatsachen hervorgehoben werden, welche die Frage der Zerlegung und Reconstruction der organischen Stoffe betreffen. Ausgeschlossen bleibt alles, was nicht mit dieser Frage in wesentlichem Zusammenhang steht. Nachdem wir so den Gegenstand unserer Betrachtung näher begrenzt haben, werden wir um so leichter eine klare Vorstellung davon gewinnen können, inwiefern die Analyse zur Kenntniss der Elemente nöthig ist, deren Vereinigung die Aufgabe der Synthese ist, welche Probleme in der Analyse und Synthese bisjetzt aufgestellt und gelöst sind, und welchen andern Problemen sich nunmehr die Wissenschaft zuwenden muss.

Der nähere Gang dieser Entwickelung wird der folgende sein.

Im ersten Kapitel soll die Entdeckung der Elemente der organischen Körper, d. h. der einfachen Stoffe und der unmittelbaren Bestandtheile besprochen werden. Es

---

[1] *Status nascendi,* Entstehungszustand. So bezeichnen die Chemiker den Zustand, in welchem ein Element (Wasserstoff z. B.) eben aus einer seiner Verbindungen frei wird. Seine Atome sind dann noch nicht zu Molekülen untereinander verbunden und reagiren auf andere Substanzen stärker als im gewöhnlichen Zustand. Anm. d. Herausg.

sollen ferner die geschichtlichen Beziehungen dargelegt werden, welche zwischen diesen Entdeckungen stattfinden und denjenigen, welche die Grundgesetze der unorganischen Chemie bestimmt haben.

Nach dieser Schilderung der ersten Anfänge der organischen Chemie sollen im zweiten Kapitel kurz die Arbeiten Erwähnung finden, welche im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts ausgeführt worden sind, um die elementare Zusammensetzung und das Aequivalent der organischen Substanzen zu bestimmen.

Das dritte Kapitel wird der Betrachtung der isomeren Körper gewidmet sein, d. h. derjenigen Körper, welche aus denselben Elementen nach denselben Gewichtsverhältnissen gebildet sind.

Da die vorhergehenden Untersuchungen noch kein genügendes Licht über die wahre Natur der organischen Stoffe verbreiteten, ging man weiter und analysirte sie nach der Methode der stufenweisen Zerlegungen. Eine kurze Aufzählung der betreffenden Experimente bildet den Inhalt des vierten Kapitels.

Im fünften Kapitel soll dann gezeigt werden, wie die Zusammenstellung der Resultate der partiellen Analysen die Eintheilung der organischen Körper nach ihrer chemischen Wirkung zur Folge hatte und so die Grundlage zu einer allgemeinen Klassifikation lieferte. Infolge dieser Studien gewann die organische Chemie allmählich ein bestimmteres Gepräge, ihr Gebiet wurde schärfer begrenzt und die Synthese ermöglicht.

Das sechste Kapitel ist für die Aufzählung der frühern synthetischen Untersuchungen bis zum Jahre 1860 bestimmt. Es enthält eine Uebersicht der Arbeiten

1) über die künstliche Erzeugung gewisser natürlicher Stoffe aus andern gleichartigen, aber complicirtern Stoffen;

2) über die partiellen Synthesen, welche man mit Hülfe einfacherer organischer Verbindungen ausführen kann;

3) über die vollkommene Synthese der organischen Verbindungen aus ihren Elementen.

Im zweiten Buch werde ich meine neue Klassifikation der organischen Verbindungen auseinandersetzen, nach welcher dieselben in acht Hauptgruppen eingetheilt werden. Zum Schluss werde ich die allgemeinen Methoden der Synthese und ihre wichtigsten Resultate kurz zusammenfassen.

ERSTES BUCH.

Entwickelungsgeschichte der organischen Chemie.

ERSTES KAPITEL.

Die Elemente und die nähern Bestandtheile.

I.

Seit den ältesten Zeiten sind die Bestrebungen des menschlichen Geistes darauf gerichtet gewesen, die Elemente der Körper zu entdecken und sie in einfachere Bestandtheile zu zerlegen. Allein die ältesten Philosophen suchten diese Analyse durch eine einfache mechanische Theilung auszuführen, welche in allen Fällen sinnlich wahrnehmbare, wenn auch immer feinere Elemente liefert. Auf einer solchen Auffassung der Materie beruhen im wesentlichen die Ansichten der Alten über Atome und Homöomerie.

Die Homöomerie betrachtet alle Körper als aus kleinen, dem Ganzen ähnlichen Elementen gebildet; das Gold z. B. ist aus einzelnen Goldtheilchen zusammengesetzt, und jedes Organ wird durch eine unendliche Anzahl kleiner ähnlicher Organe gebildet.

Ossa videlicet e paucillis atque minutis
Ossibus, sic et de paucillis atque minutis

Visceribus viscus gigni...
Ex aurique putat micis consistere posse
Aurum.[1]

Ein Krystall, der aus kleinen, unter sich und dem Ganzen ähnlichen kleinen Krystallen gebildet ist, dürfte das vollkommenste Beispiel für diese eigenthümliche Anschauungsweise bieten, in der man den ersten verworrenen Ausdruck der heutigen Ansichten über die Constitution der einfachen Körper und der nähern Bestandtheile derselben erblicken könnte.

Die Atomenlehre nähert sich schon mehr unserer Molekulartheorie. Sie drückt den einen Theil derselben mit einer unübertroffenen Klarheit aus, doch blieb die Idee der Verbindung im engern Sinne ihr etwas Fremdes.

In der That bestehen nach der Ansicht dieser Atomenlehre alle Dinge aus einer gewissen Anzahl von untheilbaren, unzerstörbaren einfachen Elementen oder Atomen, durch deren mannichfaltige Vereinigungen alle lebenden und leblosen Wesen gebildet werden, ähnlich wie durch die Combination der Buchstaben des Alphabets die verschiedensten Worte gebildet werden können.

...Certissima corpora quaedam
Sunt, quae conservant naturam semper eandem,
Quorum aditu, aut abitu, mutatoque ordine, mutant
Naturam res, et convertunt corpora sese...
Quin etiam passim nostris in versibus ipsis
Multa elementa vides multis communia verbis,
Quum tamen inter se versus verba necesse est
Confiteare et re et sonitu distare sonanti:
Tantum elementa queunt permutato ordine solo.[2]

Neben diesen beiden Theorien über die Constitution der Materie bildete Empedokles noch eine dritte, etwas abweichende aus, die Lehre von den vier Elementen Feuer,

---

[1] T. Lucretii Cari, De rerum natura, I, 835. Der Begriff der Homöomerie wurde von Anaxagoras aufgestellt.

[2] T. Lucretii Cari, de rerum natura, I, 823. Die Begründer der Atomenlehre sind bekanntlich die Epikuräer.

Erde, Luft und Wasser, welche noch lange Zeit im Mittelalter verbreitet war, bis sie gegen Ende des 17. Jahrhunderts aufgegeben wurde. Ursprünglich ein unklares Gemenge von physischen Ideen über die drei Aggregatzustände und von kosmogonischen Ideen, hatte sich diese Lehre inzwischen derart verändert, dass sie sich den modernen Ansichten der Chemie über die Verbindung und die Bildung der zusammengesetzten Körper näherte.

Mit Hülfe dieser Elemente, dieser Atome, dieser homogenen Bestandtheile suchten die ersten Naturphilosophen das Weltall zu begreifen und zu erklären, nicht ohne das Erstaunen der Metaphysiker zu erregen, welche auf rein logischem Wege die letzten Ursachen der Dinge zu ergründen suchten.[1]

Wenn es auch nicht uninteressant ist, einen Augenblick die Aufmerksamkeit auf diese ersten Versuche, dies aus der allgemeinen Beobachtung der Naturerscheinungen auf speculativem Wege hergeleitete Gemenge von Irrthum und Wahrheit zu richten, so muss doch bemerkt werden, dass sich die Alten nie auf den Standpunkt der modernen Naturwissenschaften emporgeschwungen haben, die ausschliesslich auf eine systematische Beobachtung der Natur und das Experiment begründet sind. Zu einer streng chemischen Auffassung der Dinge sind sie nie gekommen, insofern diese die Dinge als ein Aggregat näherer Bestandtheile auffasst, die dann ihrerseits selbst wieder in einer durchaus verschiedenen Weise aus Elementen zusammengesetzt sind. Noch viel ferner lag für sie die Idee der chemischen Synthese, welche es sich zur Aufgabe macht, auf künstlichem Wege die nähern Bestandtheile der Körper aus den Elementen darzustellen.

Es waren namentlich im Mittelalter die Alchemisten, welche theils durch die Hoffnung, Gold zu machen, theils durch das Studium der Zusammensetzung der

[1] Siehe Platon, Phaedon, §§. 107 u. 108.

als Heilmittel angewandten Verbindungen angeregt, wirklich chemische Aufgaben zu lösen suchten und ein eigentliches Studium der Umwandlungen der Materie anbahnten. Sie sind die wahren Vorläufer der experimentellen Wissenschaften.

Es ist indessen keine leichte Aufgabe, die unzerlegbaren Elemente zu erreichen und zu isoliren, namentlich ist es bei den ununterbrochenen Umwandlungen der Materie schwierig, zu erkennen, ob man sie wirklich erreicht hat. Denn bei diesen Umwandlungen treten die Elemente aus einer Verbindung aus, um sofort in eine neue Verbindung einzutreten. Die Verkettung der Umwandlungen ist unbegrenzt, und ohne eine auf die Kenntniss und Discussion einer grossen Zahl von Erscheinungen gestützte umsichtige Schlussfolgerung würde man durch nichts die einfachen Körper von den zusammengesetzten unterscheiden können. Sowol diese Hauptschwierigkeit, als auch die im Mittelalter allgemein verbreiteten entgegenstehenden Ansichten, der Mangel der Kenntniss wichtiger Thatsachen, wie z. B. der Existenz und der Eigenschaften der Gase, alle diese Umstände kamen zusammen und machten es den Alchemisten unmöglich, den Gegenstand ihrer Untersuchungen in einer streng wissenschaftlichen Weise zu behandeln.

Trotzdem haben sie, was die organischen Stoffe betrifft, mehr als ein wesentliches Resultat erreicht. So führte sie ihre Beschäftigung mit den als Heilmittel dienenden Stoffen auf gewisse Anschauungen, welche den eigentlichen historischen Ursprung unsers Begriffs der unmittelbaren oder nähern Bestandtheile bilden. So erkannte man, dass die wirksamen Eigenschaften mehrerer Pflanzensubstanzen nicht in allen Theilen des Ganzen gleichmässig ihren Sitz hatten, sondern in gewissen Theilen, die man zu trennen im Stande war. Die auffallendsten Beispiele in dieser Hinsicht lieferten der berauschende Bestandtheil des Weins, der Alkohol, das Citronenöl, Orangenöl und Rosenöl. Diesem Oele

allein verdankt die Blüte oder die ganze Frucht ihren Geruch. Derartigen Erfahrungen entstammten zum grössten Theil die Ansichten und Untersuchungen der arabischen Philosophen über die wesentliche Essenz jeder Materie, auch hatten sie die Entdeckung der Methoden zur Isolirung dieser Essenz aus den Pflanzen zur Folge. Dies führte die Araber zur Anwendung der Destillation. Die Namen, welche man den Producten einer solchen Destillation beilegte, wie „Essenz“, „wesentliches Salz“, bezeichnen die Verwirrung zwischen chemischen und metaphysischen Ideen, eine Verwirrung, der man auf jedem Schritt in der Geschichte der Alchemie begegnet. Bald identificirte man jede Qualität einer Substanz mit einem besondern Wesen und betrachtete jede natürliche Substanz als ein Aggregat gewisser Wesen, in denen alle Eigenschaften desselben ihren Sitz hatten.

„Beobachtet man alle Eigenschaften des Goldes“, sagt Baco, „so findet man, dass es eine gelbe Farbe besitzt, ein bestimmtes specifisches Gewicht hat, in gewissem Grade hämmerbar und dehnbar ist. . . . . Und wer die Kenntniss der Formeln und der verschiedenen Processe besässe, um nach Belieben die gelbe Farbe, das hohe specifische Gewicht, die Dehnbarkeit u. s. w. hervorzubringen, der würde auch die Mittel erkennen und die richtigen Wege einschlagen können, um diese Eigenschaften in diesem oder jenem Körper zu vereinigen; um denselben in dieser Weise in Gold zu verwandeln.“ In diesen Worten Baco's, welche derselbe im 17. Jahrhundert schrieb, findet man zum Theil die Behauptungen und Ansichten der Scholastiker wieder. Die Materie selbst und ihre Eigenschaften sind nach dieser Ansicht ganz verschiedene Wesen und die letztern können nach Belieben einzeln und nach und nach verändert werden.

Die Alchemisten gingen noch weiter. Für sie waren die Eigenschaften nicht nur von den Körpern selbst wesentlich verschieden, sondern wirklich materielle Wesen. Jede Qualität der Materie wurde so mit einer

besondern Materie als identisch angesehen. Der süsse Geschmack ist das Attribut eines besondern süssen Grundstoffes, den man wol auch im Zucker zu erkennen glaubte und der sich in allen süssen Substanzen findet; der bittere Geschmack ist einem bittern Grundstoffe eigen, welcher in verschiedener Weise in den Körpern verhüllt, aber immer mit sich selbst identisch ist. Der Geruch hat seinen Sitz im Aroma oder *Spiritus rector*, die Säure in ein und derselben sauren Substanz, welche allen sauren Körpern gemeinsam ist, die alkalische Beschaffenheit in einer gewissen alkalischen Substanz u. s. w. Bis zum Ende des letzten Jahrhunderts waren die Chemiker bestrebt, diese illusorischen Stoffe, den *Spiritus rector*, den Bitterstoff, den allgemeinen Säurestoff u. s. w. zu isoliren. Ohne die Kenntniss ihrer Ideen über diesen Punkt würden die Ansichten über das Phlogiston oder das verbrennliche Princip, welches namentlich im Schwefel, der Kohle, den Oelen und allen brennbaren Körpern enthalten ist, unverständlich sein, ebenso die Ansicht Lavoisier's, der den Lichtstoff und den Wärmestoff in gleicher Weise wie den Sauerstoff, den Stickstoff und Wasserstoff als einfache substantielle Wesen betrachtete.

Indem man durch derartige Auffassungen zu der Annahme geführt wurde, die Eigenschaften der Stoffe seien mit ihren nähern Bestandtheilen identisch, konnte man natürlich keine klare Vorstellung der chemischen Analyse, wie man sie heute auffasst, gewinnen. Weit entfernt, die Materie in ihre abstract und unabhängig von der Materie selbst betrachteten Qualitäten zu zerlegen, ist es das Streben unserer Analyse, die Materie vollkommen „in gewisse Grundstoffe zu zerlegen, deren jeder durch seine eigenen Eigenschaften bestimmt ist, sei es dass sie dieselben einem einzigen isolirten Element oder einem Gemenge mehrerer Grundstoffe verdanken“.[1] Dennoch ahnte man schon die Existenz der-

[1] Chevreul, Journal des Savants (1856), S. 98.

artiger unmittelbarer Bestandtheile. Denn war es auch nicht exact, in absoluter Weise die Eigenschaften der Materie von der Materie selbst zu trennen, um ebenso viel getrennte Wesen aus derselben zu machen, so liegt doch etwas Wahres in der Behauptung, diese oder jene specielle Eigenschaft habe ihren Sitz oft nicht in der Gesammtheit der Substanz, sondern in einem ihrer isolirt darstellbaren Grundstoffe.

II.

Die ersten Versuche, die Analyse der organischen Substanzen auszuführen, führten zu so seltsamen Resultaten, dass das Problem, welches am Ende des 17. und am Anfang des 18. Jahrhunderts mit einigem Erfolg in Angriff genommen worden war, von einer wahren Lösung entfernter zu sein schien als je.

Man hatte versucht, jene Destillationsmethode, die so sehr geeignet zur Isolirung der flüchtigen Oele war, ganz allgemein zur Analyse der Thier- und Pflanzenkörper anzuwenden. Indem man auf diesem Wege fortschritt, lieferten alsbald die jahrelang mit Sorgfalt ausgeführten Arbeiten und Analysen das überraschende Resultat, dass alle vegetabilischen Stoffe, wenn sie der Destillation unterworfen werden, dieselben allgemeinen Zersetzungsproducte liefern, nämlich Oel, wässerige Flüssigkeit, Erde[1] u. s. w.; die thierischen Substanzen liefern dieselben Producte und ausserdem flüchtiges Alkali. Diese Identität der allgemeinen Producte, welche die Analyse so verschiedener Stoffe liefert, setzte die Chemiker in Erstaunen. Der Weizen z. B. und Schierling, ein Nahrungsmittel und ein heftiges Gift, liefern dieselben Zersetzungsproducte und diese Producte haben geradezu nichts mit den Substanzen gemein, aus denen sie hervorgehen. Angesichts

[1] Nach der Ausdrucksweise dieser Periode soviel als Kohle.

dieser Verschiedenheit der Körper und ihrer Zersetzungsproducte musste man die Ueberzeugung gewinnen, dass die angewandten Methoden der Analyse die natürlichen Substanzen zerstört hatten. Die durch diese Analyse gewonnenen Körper waren offenbar neu gebildete Substanzen. Es war erwiesen, dass die Destillation keineswegs immer die pflanzlichen Stoffe im unveränderten Zustand trennt, sondern dass sie dieselben in den meisten Fällen zerstört und zerlegt.

Dennoch waren diese ersten und mühsamen Untersuchungen nicht ganz unfruchtbar. Wenn sie auch zur Ausbildung der unmittelbaren Analyse der Pflanzen- und Thierstoffe wenig beigetragen haben, so haben sie doch die Grundlage zu gewissen allgemeinen Ideen gegeben, welche für die Wissenschaft von dauerndem Werth geblieben sind. Man erkannte durch diese Untersuchungen, dass die Thier- und Pflanzenkörper, sowie die Umwandlungsproducte derselben die einzigen Substanzen sind, welche bei der Destillation Oel und empyreumatische Producte liefern. Diese Eigenschaft unterscheidet sie scharf von den Mineralsubstanzen, welche niemals dergleichen Producte liefern. Dies ist der Ursprung der Unterscheidung zwischen organischer und unorganischer Chemie, welche man seit jener Zeit beibehalten hat.

Zu derselben Zeit kam man auf den richtigen Weg, welcher zur Entdeckung der wahren Elemente der pflanzlichen und thierischen Substanzen geführt hat. Es wurde nämlich nachgewiesen, dass die Pflanzen ohne Ausnahme aus denselben Elementen bestehen, indem sie dieselben Zersetzungsproducte, Oel, Wasser, Erde (Kohle) u. s. w. liefern.

Einen ähnlichen Schluss zog man aus diesen Untersuchungen in Beziehung auf die Zusammensetzung der thierischen Stoffe. Noch mehr, die in den Thieren vorkommenden Elemente mussten bis auf einen Punkt mit den in den Pflanzen vorkommenden übereinstimmen. Denn die Thiere liefern im allgemeinen dieselben De-

stillationsproducte, wie die Pflanzen, nur erzeugen sie noch ein besonderes Product, welches bei der Destillation der Pflanzen nicht entsteht und daher einem eigenthümlichen Element entsprechen muss, das flüchtige Alkali. Dies charakterisirt im allgemeinen die thierischen Substanzen und unterscheidet sie von den vegetabilischen. Sobald nun aber die zusammengesetzte Natur des Wassers, die durch Destillation erzeugten Oele und des flüchtigen Alkali, sowie die einfache Natur des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs erkannt war, war es nur noch ein leichter Schritt, um den weitern Schluss zu ziehen, dass diese vier Substanzen die Grundstoffe aller lebenden Wesen seien. Wäre dieser wichtige Schluss das einzige Ergebniss dieser ersten analytischen Bestrebungen geblieben, so wären sie schon aus diesem einzigen Grunde nicht nutzlos gewesen, wie roh und unvollkommen sie auch sonst waren. Durch die Arbeiten über die Chemie der Gase wurden nun plötzlich diese ersten analytischen Studien aufgeklärt.

Die Entdeckung der Gase, die Aufstellung der wahren Verbrennungstheorie, der Nachweis der Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse in den Verbindungen sowie der Permanenz der einfachen Körper oder wahren Elemente in der endlosen Reihe der Verwandlungen, mit einem Wort, die sämmtlichen Entdeckungen Lavoisier's und seiner Zeitgenossen, alle diese Arbeiten bilden den Grund, auf welchem die Chemie noch gegenwärtig aufgebaut ist. Sie haben sowol der organischen, als der unorganischen Chemie ihre endgültige analytische Grundlage gegeben. In der organischen Chemie wurde nachgewiesen, dass die Pflanzen vorzugsweise aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und dass die Thiere dieselben Elemente und ausserdem Stickstoff enthalten. Diese Einfachheit in der elementaren Zusammensetzung der lebenden Wesen ist um so überraschender, als dieselben Elemente auch an der Zusammensetzung der unorganischen Körper theilnehmen.

Allein die Kenntniss der Elemente liefert für die organische Chemie nur sehr allgemeine und ungenügende Grundlagen, zumal wenn es sich um künstliche Nachbildung der natürlichen Verbindungen handelt, welche sie bilden. Die Geschichte der Wissenschaft liefert in dieser Hinsicht die schlagendsten Beweise. Während sich die unorganische Synthese fast unmittelbar vom 18. Jahrhundert an aus der Kenntniss der Elemente und ihrer Verhältnisse in den natürlichen Verbindungen ergab, blieb die organische Synthese wegen der grössern und kaum geahnten Schwierigkeit in dieser Zeit vollkommen unausführbar.

Vor der Epoche, mit der wir uns augenblicklich beschäftigen, erkannte man weder die Schwierigkeiten, welche die Bildung organischer Materien bietet, noch auch die Mittel, durch welche die wirkliche Ausführung einer Synthese bestätigt werden kann. So glaubte, um nur einige Beispiele anzuführen, im 17. Jahrhundert Glauber die Synthese des Essigs ausgeführt zu haben, indem er Schwefelsäure mit Weinstein und Wasser vermischte.[1] Zu einer Zeit, die uns noch viel näher liegt, in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts, meinte Baumé die Borsäure synthetisch dargestellt zu haben, indem er ein Gemenge von grauem Thon, Fett und frischem Kuhmist längere Zeit in einem feuchten Raum der Einwirkung der Luft überliess.[2] Man wird sich über dergleichen eigenthümliche Illusionen nicht wundern, wenn man bedenkt, dass sie einer Zeit angehören, in der man die Frage discutirte, ob die Pflanzensäuren sämmtlich Modificationen einer und derselben Säure seien, ob die Oxalsäure im Zucker, welcher dieselbe unter Einwirkung von Salpetersäure liefert, präexistire, zu einer Zeit, als man den Zucker als „ein vegetabilisches Hepar betrachtete, in welchem das ölige Princip durch eine Säure mit dem Wasser

[1] Encyclopédie méthodique, Chimie (Paris 1786), I, 32.
[2] Encyclopédie méthodique, Chimie, I, 51.

mischbar geworden ist“, als man den Alkohol als ein sehr feines Oel, welches durch Vermittelung einer Säure innig mit Wasser verbunden ist, das Wasser selbst aber als einen einfachen Körper, ein Element betrachtete. Man kann behaupten, dass im 18. Jahrhundert die Analyse noch so roh, die Eigenschaften, welche zur Isolirung und Charakterisirung der Körper geeignet sind, noch so unvollkommen festgestellt waren, dass es fast unmöglich war, die Ausführung einer organischen Synthese nachzuweisen, selbst wenn man zufällig eine solche ausgeführt haben sollte.

III.

In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts nahmen indessen die Ansichten über die organischen Materien nach und nach einen bestimmtern Charakter an. Durch die Beobachtung der grossen Verschiedenheit in den Eigenschaften der Producte einer Analyse und denen der thierischen und pflanzlichen Substanz, welche der Analyse unterworfen wurde, klärten sich die Ansichten der Chemiker und man beschäftigte sich seitdem vorzugsweise damit, die „nähern Bestandtheile“ der Pflanzen in unverändertem Zustande zu isoliren. Um dies zu erreichen, benutzte man bald nur das Spiel der Naturkräfte, welche die Ausscheidung bestimmter Materien, wie des Kamphers, der Gummi- und Harzarten veranlassen, bald unterstützte man diese freiwillige Absonderung durch Zerschneiden der Zellen und Gefässe der Pflanzen und durch Anwendung eines mehr oder weniger kräftigen Drucks, bald endlich nahm man neutrale Lösungsmittel, wie kaltes oder warmes Wasser und Alkohol zu Hülfe. Jedenfalls vermied man sorgfältig die Anwendung einer höhern Temperatur sowie kräftiger Agentien, welche im Stande gewesen wären, die ursprüngliche Anordnung der nähern Bestandtheile in den organisirten Geweben zu zerstören. Kurz, man suchte zum ersten mal, die nähern Bestand-

theile mit ihren unveränderten natürlichen Eigenschaften zu erhalten, welche sie einzeln oder miteinander gemengt in den natürlichen Körpern zeigen.[1]

So wurde nach und nach im Laufe des 18. Jahrhunderts eine grosse Anzahl von bestimmten, theils sauren, theils indifferenten nähern Bestandtheilen isolirt und charakterisirt, von Säuren z. B. die Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, Harnsäure, Ameisensäure, Gallussäure, Benzoësäure u. s. w., von Körpern ohne saure Eigenschaften der Harnstoff, der Rohrzucker, Milchzucker, das Cholesterin und andere.[2]

Wenn indessen die Existenz der nähern Bestandtheile und auch die Methoden im allgemeinen bekannt waren, durch welche sie in unverändertem Zustand voneinander getrennt werden können, so war man doch noch längere Zeit unfähig, dieselben genau zu bestimmen und ihre Individualität mit Sicherheit festzustellen. Diese Unsicherheit hat durchaus nichts Ueberraschendes, da sie in der ganzen Chemie herrschte. Man übersah damals sowol in der organischen, als in der unorganischen Chemie eine sehr wichtige Thatsache, dass nämlich ein näherer Bestandtheil immer aus denselben Elementen nach denselben Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt ist und constante charakteristische Eigenschaften besitzt. In den Analysen und in den Lehrbüchern aus dem Ende des 18. Jahrhunderts sieht man neben vielen wirklichen und bestimmten nähern Bestandtheilen, wie die oben angeführten, eine Menge anderer angeblicher näherer Bestandtheile figuriren,

---

[1] Ueber das Historische dieser Untersuchungen über die näheren Bestandtheile siehe die Artikel von M. Chevreul im „Journal des Savants" 1856—60. Der jüngere Rouelle hat vielleicht mehr als irgendein anderer zur Fixirung des Begriffs der nähern Bestandtheile beigetragen.

[2] Vgl. Chevreul, „Journal des Savants", November 1856, S. 717. Die meisten der genannten organischen Säuren sind von Scheele entdeckt.

welche durchaus keine bestimmten Eigenschaften besitzen. Man findet hier unter einer und derselben Bezeichnung die verschiedenartigsten Körper vereinigt. Um diesen Zustand der Wissenschaft näher zu bezeichnen, erinnere ich nur an Fourcroy's Analyse der Chinarinde, die damals als Muster aufgestellt wurde[1] und an das Verzeichniss der nähern Bestandtheile, welches derselbe Gelehrte in seiner „Philosophie chimique“ aufstellt.[2] Dieselben sind folgende: der Saft, der Schleimstoff, der Zucker, das Pflanzenalbumin, die Pflanzensäuren, der Extractivstoff, Gerbstoff, Stärkemehl, Kleber, Farbestoff, fixes Oel, vegetabilisches Wachs, flüchtiges Oel, Kampher, Harz, Gummi, Balsam, Kautschuk, Holzstoff, Korkstoff. „Indem man diese zwanzig Arten von Verbindungen eines vegetabilischen Körpers trennt“, sagt Fourcroy, „führt man seine Analyse sehr exact aus.“ Dies Verzeichniss gibt ein interessantes Bild von dem Zustande der Ansichten und dem Grade der Ausbildung der unmittelbaren organischen Analyse bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts. Es ist in der That schwierig, sich eine Methode der Analyse vorzustellen, welche von unsern heutigen exacten Ansichten so sehr abweicht. In dem angeführten Verzeichniss finden sich neben wirklichen nähern Bestandtheilen, wie Kampher, Stärkemehl, complicirte und unbestimmte Gemenge, wie der Saft und der Extractivstoff.

Um indessen den Begriff der nähern Bestandtheile bestimmt feststellen zu können, musste man nothwendigerweise über die Bedeutung der chemischen Verbindung selbst eine genauere Kenntniss besitzen, als es in dieser Epoche möglich war. Ueber die Merkmale einer chemischen Verbindung hatte man bis zu dieser Zeit noch keine richtige Vorstellung und verwechselte sie häufig mit einem blossen Gemenge oder einer Lösung.

---

[1] Encyclopédie méthodique, Chimie (Paris 1792), II, 279.
[2] Fourcroy, Philosophie chimique (Paris 1806), S. 305.

Auch erhob sich in dieser Zeit mehr als eine eigenthümliche Discusion über die wirkliche Natur vieler Pflanzenmaterien, die man früher als durchaus verschiedene Grundstoffe betrachtet hatte. So betrachteten Fourcroy und Vauquelin im Jahre 1807 die Ameisensäure und die Milchsäure als unreine, mit eigenthümlichen thierischen Stoffen verbundene Essigsäure. Ebenso hielten sie die in den Sauerwässern der Stärkefabriken enthaltene Säure für Essigsäure. Andere Chemiker betrachteten die Aepfelsäure als eine Verbindung von Essigsäure mit einem Extractivstoffe, die Bernsteinsäure war nach ihrer Ansicht mit der Brenzschleimsäure, die Hippursäure mit der Benzoësäure identisch u. s. w. Alle diese Verwechselungen bezeichnen den schwankenden und unbestimmten Charakter der Ansichten über die Existenz und die specifischen Eigenschaften der nähern Bestandtheile. Uebrigens herrschte dieselbe Confusion in der unorganischen Chemie. Die Entdeckungen, durch welche diese Verwirrung aufgeklärt wurde, berühren so unmittelbar den Gegenstand unserer Betrachtung, dass es zweckmässig ist, dieselben kurz ins Gedächtniss zu rufen.

Am Anfang des 19. Jahrhunderts waren unter den Chemikern zwei entgegengesetzte Ansichten verbreitet. Ein Theil der Chemiker glaubte, die Körper vereinigten sich nach fortschreitenden und unbestimmten Gewichtsverhältnissen, die zwischen zwei äussersten Grenzen enthalten seien. In gewissen einzelnen Fällen können die Verbindungen durch Krystallisation, Sublimation u. s. w. getrennt werden; sie besitzen dann constante Eigenschaften und eine unveränderliche Zusammensetzung. Allein diese Bestimmtheit in den Erscheinungen ist durch die eigenthümliche Natur der Kräfte bedingt, welche die Zerlegung der Verbindungen bewirken. Dagegen variiren im allgemeinen die Eigenschaften der Verbindungen in unbegrenzter Weise, entsprechend der unbegrenzten Veränderlichkeit ihrer Zusammensetzung. Dies waren die Ansichten Berthollet's.

Nach Proust's Ansicht dagegen ist jeder Körper, der durch bestimmte specifische Eigenschaften unterschieden werden kann, immer aus denselben Elementen nach denselben Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt. Bald bilden diese Elemente eine einzige bestimmte Verbindung, bald erzeugen sie mehrere. Allein in diesem letztern Falle wachsen in diesen verschiedenen Verbindungen bei constantem Gewicht des einen Elements die Gewichtsmengen des andern sprungweise von einer Verbindung zur andern nnd niemals findet eine allmähliche und unbestimmte Zunahme statt. Im Gegentheil, jede Verbindung, welche zwischen diesen beiden bestimmten Grenzen liegt, ist ein mechanisches Gemenge, welches ohne chemische Veränderung in mehrere Fundamentalverbindungen zerlegt werden kann. Dies waren die beiden entgegengesetzten Theorien, welche sich in der Wissenschaft die Herrschaft streitig machten. Heute ist dieser Streit entschieden, und zwar zu Gunsten der zweiten Ansicht, welche allgemein als die allein richtige angenommen ist. Sie bildet das sogenannte *Gesetz der bestimmten Proportionen.*

Ohne auf diesen Punkt näher einzugehen, mag nur bemerkt werden, dass dnrch die atomistische Theorie von Dalton und Wollaston das Gesetz der bestimmten Proportionen alsbald über jeden Zweifel erhoben und seine Bedeutnng näher festgestellt wurde, indem man es mit einem andern Gesetz, dem sogenannten Gesetz der *multiplen Proportionen* in Verbindung brachte. Dies Gesetz ist folgendes: Wenn sich zwei Elemente in mehrern Verhältnissen verbinden nnd das Gewicht des einen constant bleibt, so sind die Gewichtsmengen des andern, welche mit jener constanten Gewichtsmenge die verschiedenen Verbindungen bilden, Vielfache voneinander. Fast gleichzeitig fügte man zu diesen beiden Gesetzen noch ein drittes, das Gesetz der *chemischen Aequivalente*, nach welchem die Gewichtsmengen, nach denen sich zwei einfache Körper untereinander

verbinden, gleichzeitig diejenigen Mengen bezeichnen, in denen sie sich mit jedem andern Körper verbinden.

Diese drei Grundgesetze vollendeten das chemische Lehrgebäude, welches dreissig Jahre früher auf die Unveränderlichkeit des Gewichts und der Natur der einfachen Körper in allen Reactionen begründet worden war. Indem ihre Anwendung alsbald von der unorganischen auf die organische Chemie übertragen wurde, erhielten die analytischen Arbeiten sofort eine bestimmte Richtung und Bedeutung.

IV.

Seit dieser Zeit beschäftigte man sich hauptsächlich mit zwei Arten von Untersuchungen. Einerseits verfolgte man die analytischen Untersuchungen der pflanzlichen und thierischen Substanzen und ihre vollständige Auflösung in eine bestimmte Anzahl von Grundformen oder nähern Bestandtheilen, die durch unveränderliche physikalische und chemische Eigenschaften bestimmt waren. Andererseits suchte man zu ermitteln, durch welche Processe man die Zusammensetzung, das Aequivalent, die Formel und die chemische Wirkung eines gegebenen nähern Bestandtheils bestimmen könnte. Um den Entwickelungsgang der Wissenschaft besser zu begreifen, muss man sich vergegenwärtigen, dass diese beiden Probleme bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts durchaus keine bestimmte Bedeutung hatten. Man konnte natürlich nicht daran denken, diese Probleme aufzustellen, solange man die Möglichkeit zugab, dass ein und derselbe nähere Bestandtheil im Verhältniss seiner Elemente und in der Natur seiner Eigenschaften variiren könne.

Was zunächst die Zerlegung der organischen Materien in nähere Bestandtheile betrifft, so bildet diese Aufgabe den Ausgangspunkt für alle weitern Untersuchungen. „Die Basis der organischen Chemie“, sagt Chevreul, „ist die genaue Definition der Arten der nä-

hern Bestandtheile, welche die Pflanzen und Thiere zusammensetzen."[1] — „Jedes Studium der Erscheinungen der lebenden Wesen", sagt derselbe Gelehrte, „erfordert die genaue Definition der nähern Bestandtheile, welche die Gewebe und Flüssigkeiten zusammensetzen, die den Sitz jener Erscheinungen bilden." Was diesen neuen von Chevreul in die Wissenschaft eingeführten Gesichtspunkt besonders charakterisirt, ist nicht der Begriff der nähern Bestandtheile, insofern sie als präexistirende Materien der Körper aufgefasst werden, welche sie durch ihre Vereinigung bilden. Diese Ansicht war bereits früher in der organischen Chemie allgemein angenommen. Die Hauptsache ist, dass die nähern Bestandtheile als Substanzen aufgefasst wurden, die durch bestimmte, unveränderliche physikalische und chemische Eigenschaften ausgezeichnet sind. Nach dieser Definition der nähern Bestandtheile dürfen wir sie als das Endresultat und die wahre Basis der Analyse betrachten, nach dieser Definition haben wir ein exactes Kennzeichen der nähern Bestandtheile, nämlich die Unmöglichkeit, sie in mehrere Bestandtheile zu zerlegen, ohne sie in ihren Eigenschaften zu verändern. Solange in der Wissenschaft dieser einfache Begriff nicht allgemeine Anerkennung fand, blieb der Entwickelungsgang der organischen Chemie in Ermangelung einer festen Grundlage immer unsicher. Die Lösungen und Gemenge wurden fortwährend mit den wahren Verbindungen verwechselt. Man hatte niemals daran gedacht, die durch eine erste Analyse erhaltenen Producte einer systematisch geordneten Prüfung zu unterwerfen, um zu constatiren, ob sie aus einer einzigen Materie beständen, oder ob vielleicht eine neue Analyse mehrere neue, verschiedene Materien ohne Aenderung ihrer Natur aus denselben gewinnen könnte.

---

[1] Chevreul, Considérations sur l'analyse organique (Paris 1824), S. 1. — Traité de chimie anatomique de Ch. Robin et Verdeil (1853), Bd. I.

Eine solche systematisch geordnete Prüfung wurde zuerst von Chevreul in den „Recherches sur les corps gras d'origine animale“[1] durchgeführt. Sie beruht im wesentlichen auf der Methode der successiven Behandlung mit Lösungsmitteln, welche einerseits die Trennung ohne chemische Veränderung der Körper bewirkt, andererseits aber auch eine strenge Controle der bei dieser Trennung erhaltenen Resultate ermöglicht. Diese Untersuchungen brachten in die Lehre von der Constitution der Oele, Butter- und Fettarten eine unerwartete Klarheit. Man erkennt leicht auf den ersten Blick, dass diese Substanzen in Löslichkeit, Geruch, Consistenz u. s. w. ausserordentlich verschieden sind; sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften in successiven und sozusagen stetig aufeinander folgenden Stufen. Dennoch sind sie ein unbestimmtes Gemenge einer nur geringen Anzahl von bestimmten Grundstoffen, nämlich Olein, Margarin, Stearin, Butyrin u. s. w. Mit Hülfe der angedeuteten allgemeinen Methoden wurde die Existenz verschiedener Grundstoffe theils durch eine vollkommene Analyse unzweifelhaft nachgewiesen, theils durch wohlbegründete Schlüsse, die sich auf die Wirkung der Lösungsmittel stützten, wahrscheinlich gemacht.

Unter diesen Resultaten ist namentlich eins, welches eine besondere Aufmerksamkeit verdient und mit den synthetischen Forschungen im engsten Zusammenhang steht, nämlich die Möglichkeit, die unbestimmten Verschiedenheiten der Eigenschaften der analysirten natürlichen Körper wissenschaftlich zu erklären. Auf den ersten Blick könnte man glauben, dass diese Verschiedenheiten in der Existenz einer ebenfalls unbestimmten Anzahl näherer Bestandtheile ihren Grund hätten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man braucht nur an-

---

[1] Chevreul's Abhandlungen über die Fettkörper wurden seit 1813 in den „Annales de chimie“ veröffentlicht. Eine besondere Ausgabe erschien unter dem im Text angegebenen Titel zu Paris 1823.

zunehmen, dass die Naturkörper durch eine geringe Anzahl näherer Bestandtheile gebildet werden, die mit bestimmten individuellen Eigenschaften ausgestattet, aber in unbestimmten Verhältnissen miteinander gemengt sind. Diese Art der Auffassung vereinfacht die Untersuchung der pflanzlichen und thierischen Körper ganz ausserordentlich und steckt derselben ein bestimmtes Ziel. Ja noch mehr, sie erlaubt auch, die Resultate der Analyse durch eine entscheidende Probe zu controliren. Man muss nämlich im Stande sein, die Eigenschaften der ursprünglichen Materie auf synthetischem Wege wieder hervorzubringen, indem man die durch die Analyse getrennten Bestandtheile wieder vermengt. Auf diese Weise hat man z. B. die analytischen Resultate über die natürlichen Fettkörper bestätigt, und diese Bestätigung wurde um so überzeugender, sobald es gelang, die Bestandtheile der Fettkörper auf synthetischem Wege absolut rein und isolirt darzustellen.

ZWEITES KAPITEL.

Elementarconstitution. — Aequivalent.

I.

Während durch diese fundamentalen Resultate die Aufmerksamkeit auf den Gang der Analyse gerichtet wurde, sowie auf das Ziel, welches sie in ihrer Anwendung auf die Pflanzen- und Thierkörper im Auge haben musste, bestimmte man durch andere Arbeiten die Elementarconstitution der nähern Bestandtheile selbst, man lernte ihr Aequivalent bestimmen und stellte bestimmte Relationen zwischen ihren Dampfdichten auf. Nimmt man zu diesen drei Arten von Resultaten noch die Entdeckung der Isomerie hinzu, so hat man alle wesentlichen Thatsachen überblickt, welche zur Ausbildung der unmittelbaren Analyse der organischen Materien geeignet waren.

Zunächst einige Bemerkungen über die Elementaranalyse. Die Bestimmung der Gewichtsverhältnisse der in den organischen Körpern enthaltenen Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, schien anfangs ausserordentliche Schwierigkeiten zu bieten, Drei dieser Elemente sind gasförmig und ihre binären Verbindungen sind ebenfalls flüchtig oder gasförmig. Schon durch diesen Umstand allein waren alle in der unorganischen Chemie gebräuchlichen analytischen Methoden ausgeschlossen. Indessen ist es gelungen, die Elementaranalyse der organischen Substanzen durch ein-

fache und exacte Methoden auszuführen, dieselben Methoden, welche noch heute in Gebrauch sind. Doch bedurfte es zur Erreichung dieses Resultats der dreissigjährigen Anstrengung der geschicktesten Chemiker. Es ist hier nicht der Ort, um alle diese Bemühungen im einzelnen zu verfolgen. Es mag die Bemerkung genügen, dass alle Methoden dasselbe Ziel verfolgen, nämlich den Kohlenstoff und Wasserstoff in vollkommen oxydirte binäre Verbindungen, Wasser und Kohlensäure, zu verwandeln, und den Stickstoff in freiem Zustande oder in Form von Ammoniak aufzufangen.

Unter den analytischen Processen stützen sich die einen auf die eudiometrischen Methoden, welche im vorigen Jahrhundert (1778) von Volta zur Analyse des Sumpfgases ausgebildet wurden; andere gründen sich auf die Anwendung von Verbrennungsmitteln, wie Bleisuperoxyd[1], Kaliumchlorat[2], Kupferoxyd[3] u. s. w. Gleichzeitig bediente man sich verschiedenartig construirter Apparate. So brachte Berzelius (1815) das Gemenge der organischen Masse und des Verbrennungsmittels in ein langes horizontales Rohr, damit die Verbrennung allmählich vor sich gehe, eine Einrichtung, welche man bis heute beibehalten hat. Liebig bestimmte in dem nach ihm benannten Apparat die Kohlensäure nach dem Gewicht, während man sie bis dahin nach dem Volum bestimmt hatte (1831). Will und Varrentrapp endlich bestimmten zuerst den Stickstoff der organischen Substanzen in Form von Ammoniak (1842).

Diese Elementaranalyse genügt indessen keineswegs zu einer vollständigen Bestimmung einer Substanz in chemischer Hinsicht; man muss auch ihr Aequivalent und ihre Formel kennen. Die Regeln zur Bestimmung des Aequivalents sind in der organischen Chemie dieselben, wie in der unorganischen. Man bringt die

[1] Berzelius.
[2] Gay-Lussac und Thenard.
[3] Gay-Lussac.

fragliche Substanz mit einem Körper von bekanntem Aequivalent, namentlich einem Oxyd oder einer Säure in Verbindung und bestimmt die Gewichtsmengen der Elementarbestandtheile und das Verhältniss der in beiden Bestandtheilen enthaltenen Sauerstoffmengen. Diese Regeln wurden zuerst von Berzelius als das natürliche Ergebniss seiner fundamentalen Untersuchungen über das Aequivalent der unorganischen Substanzen aufgestellt.[1] So stellte er die Formel von verschiedenen organischen Säuren auf, indem er ihr Bleisalz analysirte und das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Basis bestimmte. Dieselbe Methode wendete er auf den Zucker und analoge indifferente Stoffe an. Endlich drückte er die Resultate, welche er in der organischen Chemie erreichte, durch dieselben atomistischen Formeln aus, die er zur symbolischen Darstellung der unorganischen Verbindungen aufgestellt hatte. Diese Formeln sind bekanntlich allgemein in Gebrauch gekommen.

II.

Neben und gleichzeitig mit diesen auf die Gewichtsbestimmung der organischen Elemente gestützte Methode entwickelte sich noch eine zweite von dieser durchaus verschiedene, welche zu demselben Ziel führte, indem sie von einem ganz andern, ebenso wesentlichen Gesichtspunkte ausging. Diese Methode beruht auf dem Gay-Lussac'schen Gesetz. Nach diesem, zu jener Zeit entdeckten Gesetz verhalten sich die Gewichte der einfachen und zusammengesetzten Körper bei gleichem Volum wie ihre Aequivalente. Hieraus folgt, dass die Beziehungen zwischen dem Gewicht der in Verbindung tretenden Körper sich bei der Untersuchung ihrer Gasvolume wiederfinden. Die Aequivalentverhältnisse nehmen in dieser Ausdrucksweise eine einfachere und greifbarere Gestalt an. Seit

[1] Annales de chimie, XCII, 153 (1814); XCIV, 5 (1815).

1815 wendete Gay-Lussac sein Gesetz auf die organische Chemie an. So konnte er die bemerkenswerthen Beziehungen nachweisen, welche zwischen dem Alkohol, dem Aether und dem ölbildenden Gas stattfinden und die zur Aufstellung der Theorie des Alkohols und der Aether wesentlich beigetragen haben.[1] Mit Hülfe derselben Erwägungen erörterte Gay-Lussac die multiplen Verhältnisse der Cyanverbindungen[2] und die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, welche derselbe bei der Gärung erleidet.[3] Die so zwischen verschiedenen Körpern aufgestellten Beziehungen sind von der grössten Wichtigkeit, denn sie liefern das erste Beispiel, dass die Transformationen der organischen Verbindungen durch ein regelmässiges System von Aequivalentbeziehungen dargestellt wurden. Unsere heutigen Aequivalente haben genau dieselbe Bedeutung.

Durch die unablässige Vervollkommnung der Methoden zur Ausführung der Elementaranalyse der organischen Snbstanzen[4] und der Bestimmung ihrer Dampfdichte[5] erweiterten und vermehrten sich alsbald die Resultate der experimentellen Untersuchungen fast ins Unendliche. Namentlich seit 1830 haben diese Untersuchungen einen Aufschwung genommen, der bisjetzt noch nicht nachgelassen hat. Eine unermessliche Anzahl von neuen nähern Bestandtheilen wurde in einem kurzen Zeitraum entdeckt, charakterisirt und analysirt. Ihre Formeln, die anfangs etwas unzuverlässig und nicht frei von Irrthümern waren, haben nach und nach den Charakter fast absoluter Klarheit und Zuverlässigkeit angenommen. Die Analysen dieser Grundstoffe und ihrer Derivate, die Discussion dieser Analysen und die neuen Entdeckun-

---

[1] Annales de chimie, XCV, 311 (1815).
[2] Annales de chimie, XCV, 207 (1815).
[3] Annales de chimie, XCV, 316 (1815).
[4] Namentlich die Anwendung des Liebig'schen Apparats.
[5] Methode von Dumas. Annales de chimie et de physique, 2. Serie, XXXIII, 342 (1826).

gen, die sie zur Folge hatten, haben der organischen Chemie neue Wege eröffnet. Einerseits hat der basische Charakter gewisser näherer Bestandtheile, sowie der saure Charakter der Fettsäuren dazu beigetragen, den Ansichten über die Beziehungen zwischen den Functionen gewisser organischer Verbindungen und den Functionen unorganischer Verbindungen eine bestimmte Gestalt zu geben. Andererseits haben die Analyse und die Untersuchung der neutralen Fettkörper, der Aether, der flüchtigen Oele, der Kohlenwasserstoffe, Farbestoffe und Zuckerarten den eigenthümlichen Charakter der meisten organischen Verbindungen und ihre speciellen Functionen, für die es keine Analogie in der unorganischen Chemie gibt, aufgeklärt. Hier eröffnet sich ein weites Gebiet, welches sich täglich weiter ausbreitet und dessen Grenzen heute noch vollkommen ausserhalb unsers Gesichtskreises liegen.

DRITTES KAPITEL.

Isomerie.

I.

Bevor wir in der Betrachtung dieser neuen Resultate weiter gehen, müssen wir uns etwas näher mit den Erscheinungen der Isomerie beschäftigen. Sie spielen in der organischen Chemie, sowol in der Analyse als in der Synthese eine wichtige Rolle. Bei der fortgesetzten analytischen Untersuchung der nähern Bestandtheile machte man die auffallende Bemerkung, dass die Kenntniss der Zusammensetzung und des Aequivalents eines Grundstoffes keineswegs zur vollständigen Definition desselben ausreicht. Bisher hatte man es als ein physikalisches Axiom betrachtet, dass mit identischer Zusammensetzung auch identische Eigenschaften verbunden seien. Diese Ansicht musste indessen aufgegeben werden, als man Körper entdeckte, die bei vollkommen übereinstimmender Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften besassen.

Das von Faraday im Jahre 1825 entdeckte Oelgas und das ölbildende Gas, zwei Verbindungen, welche aus denselben Elementen nach denselben Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, lieferten in dieser Hinsicht das erste schlagende Beispiel. Da indessen das erstere Gas bei gleichem Volum die doppelte Dichtigkeit des zweiten besass, so war die Anomalie weniger überraschend. Allein bald nachher beobachtete man

sowol in der unorganischen, als in der organischen Chemie neue Thatsachen, deren Erklärung grössere Schwierigkeiten bereitete. Es wurden zwei Oxyde des Zinns entdeckt, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene Eigenschaften zeigten, ebenso verschiedene Phosphorsäuren von verschiedener Sättigungscapacität. Ausserdem machte man die Beobachtung, dass nicht nur die Knallsäure und die Cyansäure, sondern auch, wie sich bald nachher herausstellte, die Cyanursäure gleiche Zusammensetzung und gleiche Sättigungscapacität besitzen. Diese Thatsachen, welche so sehr mit allen frühern Erfahrungen im Widerspruch standen, fanden natürlich nicht ohne weiteres allgemeine Anerkennung, sondern gaben zu ausgedehnten Controversen Veranlassung. Noch war die Deutung derselben nicht zum Abschluss gebracht, als Berzelius die Entdeckung machte, dass die Weinsäure und die Traubensäure in ihrer Zusammensetzung, ihrem Aequivalent und ihrer Sättigungscapacität vollkommen übereinstimmten. Diese beiden Säuren lieferten zwei Reihen von Salzen, die sich paarweise entsprechen und genau dieselbe Zusammensetzung haben.

Eine so wesentliche Thatsache konnte unter den Händen Berzelius' nicht unfruchtbar bleiben. Bei dieser Gelegenheit fasste der schwedische Gelehrte die gesammten bekannten Resultate unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte durch den Begriff der Isomerie zusammen (1831)[1]. Isomere Körper sind solche, welche gleiche Zusammensetzung und gleiches Aequivalent besitzen. Bald nachher unterschied Berzelius die polymeren Körper, welche dieselbe Zusammensetzung haben, deren Aequivalente aber Vielfache voneinander sind, sowie die metameren, welche bei gleicher Zusammen-

[1] Jahresbericht von Berzelius (für 1830). Deutsche Uebersetzung, S. 44. Annales de chimie et de physique, 2. Serie, XLVI, S. 136 (1831).

setzung und gleichem Aequivalent aus ganz verschiedenen binären Verbindungen gebildet werden können.[1]

Eine erhöhte Bedeutung erhielten diese Unterscheidungen durch die vergleichende Untersuchung des Terpentinöls, Citronenöls und ihrer Isomeren[2], der Methylätherarten, die mit Aethyläthern metamer sind[3], durch die Untersuchung des Stärkemehls, des Holzstoffes und des Dextrins[4], durch das Studium der isomeren Chlorsubstitutionsproducte, welche sich einerseits vom Chloräthyl, andererseits vom Oel der holländischen Chemiker (Aethylenchlorid) ableiten[5] u.s.w., endlich durch die Arbeiten über die optische und krystallinische Symmetrie der Weinsäuren.[6] Die Untersuchungen über die isomeren Glycosen, über die Saccharosen oder dem Rohrzucker isomeren Zuckerarten[7], über die dem Mannit isomeren Körper, die isomeren Kamphylalkohole u. s. w. haben das Gebiet der Isomerie noch weiter ausgedehnt.

---

[1] Jahresbericht von Berzelius (für 1831). Deutsche Uebersetzung, S. 63.

[2] Dumas, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, I, 237 (1832). — Soubeiran und Capitaine, Journal de pharmacie, 2. Serie, XXVI, 1 und 64 (1840). — Deville, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXXV, 37 (1840). — Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XXXVII, 223 (1853); XXXIX, 5; XL, 5 (1854). — Chimie organique fondée sur la synthèse, 4. Buch, Kap. 3. — Leçon sur l'Isomerie, professée devant la Société Chimique de Paris en 1863, S. 233—253.

[3] Dumas und Peligot, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LVIII, 5 (1835).

[4] Biot und Persoz, s. weiter unten.

[5] Regnault, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXXI, 353 (1839).

[6] Pasteur, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XXIV, 442 (1848) und die folgenden Bände.

[7] Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 254. Berthelot, Melitose, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLVI, 66 (1856). — Trehalose, ibid., LV, 272. — Melezitose, ibid. LV, 282 (1859).

Namentlich in den letzten zwanzig Jahren haben die synthetischen Forschungen die Zahl der isomeren Körper bedeutend vermehrt und die allgemeinen Klassen derselben erweitert. Hierher gehören die Entdeckungen über die metameren künstlichen organischen Basen[1], welche eine so glänzende Anwendung zur Darstellung von Farbestoffen gefunden haben, über die metameren Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate[2], über die metameren Derivate eines complexen Kohlenwasserstoffs, wie Toluol oder Methylbenzol, je nachdem die Derivation auf Kosten des einen oder des andern der erzeugenden Körper[3], d. h. auf Kosten des Benzol- oder des Methylrestes stattfindet. Ausserdem erinnere ich noch an die synthetische Darstellung der organischen Säuren durch die Verbindung von zwei verschiedenen Reihen von erzeugenden Körpern[4], an die der Bildung der Aminbasen entsprechende Erzeugung von primären, secundären und tertiären Alkoholen[5] u. s. w. Alle diese Bildungen fallen auf den ersten Blick unzweideutig unter den allgemeinen Begriff der Metamerie. Die Erklärung derselben stimmt genau mit der Erklärung der Chlorderivate eines zusammengesetzten Aethers, wie des Essigäthers überein. Indem nämlich ein und dieselbe Substitution entweder im Essigsäure- oder im

---

[1] Hofmann, Quarterly Journal of the Chemical Society (1859).

[2] Wurtz, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLIV, 275 (1855) und namentlich Tollens u. Fittig, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXXI, 303 (1864).

[3] Kékulé, Annales de Chimie et de Physique, 4. Serie, VIII, 164 (1866).

[4] Frankland und Duppa, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, LV, 853 (1865). — Journal of the Chemical Society, 2. Serie, III, 133 (1865). — Proceedings of the Royal Society, XV, 82 (1866 fg.).

[5] Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXXII, 102 (1864). — Butlerow, Bulletin de la Société Chimique, 2. Serie, II, 107 (1864).

Alkoholrest stattfindet, entstehen zwei isomere Verbindungen.[1]

Hiermit ist indessen die Theorie der isomeren Körper noch nicht abgeschlossen, sondern die Wissenschaft hat in dieser Hinsicht eine noch weitere Ausdehnung erfahren.

II.

Man unterscheidet heute zwei Arten der Isomerie[2]; die chemische Isomerie, welche durch die dauernde Verschiedenheit der isomeren Körper in ihren Verbindungen und chemischen Reactionen charakterisirt ist, und die physikalische Isomerie, welche verschwindet, sobald die beiden isomeren Körper in eine Verbindung eintreten.

Die chemische Isomerie, bei weitem die wichtigere, zerfällt in folgende fünf Klassen: die äquivalente Zusammensetzung, die Polymerie, die Metamerie, die Kenomerie und die Isomerie im engern Sinne.

1. Die äquivalente Zusammensetzung, d. h. die zufällige Isomerie umfasst diejenigen Fälle, in denen die isomeren Körper keine allgemeinen Beziehungen untereinander darbieten.

2. Die Polymerie ist die Isomerie solcher Körper, die durch Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem einzigen entstehen.

Diese Definition enthält nicht nur eine Thatsache, sondern auch eine Theorie[3], denn sie führt die Polymerie auf einen speciellen Fall der chemischen Constitution zurück. Aus dieser Theorie folgt, dass die gesättigten Verbindungen, wie das Sumpfgas, keiner Polymerie

---

1 Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 664—669, 671, 672, 680.

2 Vgl. meine „Leçon sur l'Isomeric, professée devant la Société Chimique de Paris" (1863).

3 Berthelot, Leçon sur l'Isomerie, S. 9.

fähig sind, sondern nur diejenigen, welche mit dem Wasserstoff, dem Chlorwasserstoff u. s. w. Additionsproducte bilden können, wie z. B. das Acetylen, Aethylen und andere Kohlenwasserstoffe derselben Reihe, die Aldehyde u. s. w., überhaupt die unvollständigen, ungesättigten Verbindungen.

Die Polymeriebildung als chemischer Process ist stets mit Freiwerden von Wärme begleitet, ebenso mit einer Erhöhung des Siedepunktes, einer Zunahme der Dichtigkeit im flüssigen Zustande u. s. w., alles Erscheinungen, die mit der molekularen Condensation in Verbindung stehen. Die specifische Wärme dagegen bleibt ziemlich constant, gerade wie die specifische Wärme der beiden Bestandtheile irgendeiner Verbindung.

Aus diesem Umstand ergibt sich ein absoluter Unterschied[1] zwischen den Kohlenwasserstoffen und den verschieden condensirten zusammengesetzten Radicalen einerseits und den einfachen Radicalen oder chemischen Elementen andererseits, deren specifische Wärme dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist. Aus diesem Grunde dürfen wir unsere jetzigen einfachen Körper nicht mit den polymeren Körpern im engern Sinne vergleichen, d. h. wir dürfen sie nicht so auffassen, als seien sie in derselben Weise und nach denselben Gesetzen durch Condensation einer Urmaterie entstanden.

3. Metamerie ist die Isomerie solcher Körper, die durch Addition oder Substitution vermöge einer verschiedenen Anordnung mehrerer Bestandtheile entstanden sind. Diese Bestandtheile können ausserdem für die verschiedenen verglichenen metameren Körper dieselben oder verschiedene sein.

Diese allgemeine Definition umfasst die oben angeführten Resultate, welche sich sämmtlich auf die Erzeugung metamerer Verbindungen beziehen. Dieselben

---

[1] Comptes rendus, LXXVII, S. 1352 und 1399 (1873).

können auf eine zweifache Weise erzeugt sein: entweder durch die Einwirkung verschiedener Körper, die in ähnlicher oder verschiedener Weise verändert sind (Metamerie durch Compensation, wie bei Essigsäuremethyläther und Ameisensäureäthyläther), oder durch die Einwirkung derselben in ähnlicher Weise veränderten Körper in verschiedener Stellung (Metamerie durch relative Stellung, wie bei den primären, secundären und tertiären Alkoholen).

Unter den Verbindungen derselben Bestandtheile sind die einen (die secundären Verbindungen) leicht zu spalten, namentlich durch Einwirkung von Wasser, und sie erzeugen in den meisten Fällen wieder die ursprünglichen Bestandtheile. Dies Verhalten zeigt z. B. der Ameisensäurepropyläther. Die andern dagegen, die primären Verbindungen, wie die Buttersäure, spalten sich nicht durch Einwirkung des Wassers und liefern im allgemeinen nur ein einziges Derivat, welches dieselbe Menge von Kohlenstoff enthält. Die primären Verbindungen sind diejenigen, bei deren Entstehung die meiste Wärme frei geworden ist und bei denen die grösste Zunahme der Dichtigkeit und Erhöhung des Siedepunktes stattgefunden hat.[1] Dieser Unterschied ist für die Synthese von ausserordentlicher Wichtigkeit.

Zu der Metamerie durch relative Stellung gehört die Isomerie zwischen den Acetonen und Aldehyden[2]; ebenso die Entdeckungen Kékulé's[3] über die Isomerien der aromatischen Reihe, die durch die relative Stellung der sechs im Benzol substituirten Wasserstoffatome bedingt werden, indem man sich vorstellt, dieselben seien auf die Eckpunkte eines Sechsecks vertheilt. Diese Theorie erklärt auch die Isomerien der Derivate

---

[1] Leçon sur l'Isomerie, S. 99.
[2] Vgl. das vorliegende Werk.
[3] Annales de chimie et de physique, 4. Serie, VIII, 177 (1866).

des Methylbenzols, indem die Substitution entweder auf Kosten des Benzols, oder auf Kosten des Kohlenstoffs oder einer andern Verbindung, welche mit ihm verbunden ist (Seitenkette Kékulé's), stattfinden kann.

4. Kenomerie.[1] Zwei Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung können durch gewisse Umwandlungen ungleiche Atomgruppen verlieren, sodass sie in Verbindungen von identischer Zusammensetzung verwandelt werden. Derselbe Fall kann eintreten, wenn zwei isomere Verbindungen dieselben Elemente verlieren. Die Derivate behalten oft etwas von der Structur der als Grundtypen betrachteten ursprünglichen Verbindungen. Der ursprüngliche Bau bleibt gewissermaassen, jedoch mit verschiedenen und oft ungleichen leeren Stellen.

Die Mehrzahl der Isomeriefälle bei den einfachen Körpern, die Berzelius mit dem Namen Allotropie bezeichnete, scheinen in dieser Annahme ihre Erklärung zu finden. Hierher gehört z. B. auch die Isomerie des Kamphens, welches aus dem Monochlorhydrat des Terebenthens entsteht, und des Terpilens, welches sich aus dem Dichlorhydrat desselben Kohlenwasserstoffs bildet. Die Structur der Verbindung, welche einmal durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht worden ist, besteht in dem neuen Kohlenwasserstoff fort, den man erhält, wenn man die Chlorwasserstoffsäure von dem Chlorhydrat trennt.

So kann infolge einer ungleichen Contraction jede ungesättigte Verbindung mehrere verschiedene Kenomeriezustände annehmen, welche verschiedenen Sättigungscapacitäten entsprechen.

5. Isomerie im engern Sinne.[2] Die Isomerie im engern Sinne des Wortes ist mehr durch die Verschiedenheit in der innern Structur des ganzen Mole-

---

[1] Leçon sur l'Isomerie, S. 113.

[2] Leçon sur l'Isomerie, S. 125. — Siehe auch Bulletin de la Société Chimique, 2. Serie, XXIII, 338 (1875).

kuls, als durch die Verschiedenheit in der Natur oder der relativen Stellung der Bestandtheile desselben bestimmt. Diese Verschiedenheit in der geometrischen Anordnung des molekularen Baues kann man sich in sehr verschiedener Weise vorstellen. Man denke sich z. B. zwei analoge Körper, z. B. zwei Octaëder, an deren Ecken die das Molekul erzeugenden Atome vertheilt sind, ohne dass die beiden Octaëder unter sich gleich wären, oder man denke sich zwei ähnliche Körper, deren constituirende Atome in verschiedener Weise angeordnet sind, wie z. B. in einer Säule von Backsteinen, in der man eine gewisse Torsion hervorbrächte.

Auch kann man die Annahme schwingender und rotirender Bewegungen der Atome zu Hülfe nehmen. Einige Atome können zusammen in derselben Ebene, wie die Grundatome des Systems schwingen, oder auch in einer andern Ebene, welche symmetrisch nach rechts oder links gegen die Ebene der Grundatome geneigt ist. Dies scheint bei den symmetrischen Isomerien der Fall zu sein, welche sich durch die Annahme rotirender Bewegungen erklären, wie bei der rechtsdrehenden, linksdrehenden und optisch unwirksamen Weinsäure.

Ebenso ist es einleuchtend, dass eine Menge isomerer Körper existiren kann, die gleiche atomistische Constitution haben, aber sich durch die ungleiche und unsymmetrische Lage der schwingenden Bewegungen ihrer Atome unterscheiden. Dies scheint bei den optisch activen und unwirksamen isomeren Kamphenen der Fall zu sein.

Die Isomerie im engern Sinne spielt in der organischen Chemie eine wichtige Rolle. Am deutlichsten tritt ihr Wesen bei denjenigen Körpern hervor, welche das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen. Lange Zeit glaubte man, dass das Vorkommen solcher Verbindungen für die organisirten Körper charakteristisch sei, man hielt es für unmöglich,

dieselben synthetisch darzustellen. Allein auch diese letzte Schranke ist durchbrochen. Jungfleisch hat auf rein experimentellem Wege die rechts- und die linksdrehende Weinsäure, die vollendetsten Typen solcher Körper, aus dem ölbildenden Gas, welches sich unmittelbar aus dem Acetylen ableitet, dargestellt.[1]

[1] Comptes rendus de l'Académie des sciences, LXXVI, 286 (1873).

VIERTES KAPITEL.

Analyse durch stufenweise Zerlegung.

I.

Die sämmtlichen allgemeinen Erfolge über die Elementarconstitution und das Aequivalent der organischen Verbindungen wurden für die Wissenschaft in dem Zeitraum vom Anfang des 19. Jahrhunderts bis zum Jahre 1830 gewonnen. Diese Erfolge sind ausreichend, um die richtige Auffassung der Bestandtheile der lebenden Wesen in analytischer Hinsicht festzustellen. Man kann mit Hülfe der Methoden, die sich aus diesen ersten Entdeckungen ergeben, die unmittelbaren Bestandtheile isoliren und bestimmen, man kann eine zusammengesetzte organische Substanz analysiren, welches auch ihr Ursprung sein mag. Es sind nun allerdings noch keineswegs alle organischen Materien durch exacte Analysen bestimmt. Im Gegentheil, eine sehr grosse Anzahl von vegetabilischen und thierischen Producten sind noch fast ganz unbekannt. Allein der unvollkommene Zustand, in welchem sich diese Analyse noch in vieler Hinsicht befindet, hat seinen Grund nicht etwa in einem wesentlichen Mangel der allgemeinen Theorie, sondern einfach in dem äusserst complicirten Bau der in der Natur vorkommenden Gebilde, in der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse und in der Kürze des Zeitraums, welcher verflossen ist, seit die Aufgabe der Analyse mit vollkommener Klarheit erkannt wurde.

Dies ist jedoch nicht der Hauptgrund, dass die organische Chemie so lange in einem höchst unvollkommenen Zustande blieb. Selbst wenn die unmittelbare Analyse alle natürlichen Grundstoffe erkannt und bestimmt hätte, wäre die Wissenschaft noch weit von dem erstrebten Ziele entfernt. Um weiter vorzudringen, musste sie Methoden anderer Art zu Hülfe nehmen. Wenn nämlich auch die allgemeine Theorie, wie sie im Vorhergehenden entwickelt worden ist, bei der analytischen Untersuchung der unmittelbaren natürlichen Grundstoffe genügt, so würde sie dagegen vollkommen unzureichend sein, sobald es sich darum handelt, synthetisch vorzugehen und die organischen Materien aus ihren Elementen darzustellen, denn sie geben uns fast gar keine Auskunft über die Natur der Kräfte, welche die Elemente in den organischen Grundstoffen zusammenhalten, noch über die Mittel, durch welche man diese Grundstoffe künstlich herstellen könnte. In der unorganischen Chemie hat sich diese Schwierigkeit kaum bemerklich gemacht, es sei denn bei der künstlichen Erzeugung gewisser natürlicher Mineralien. Im allgemeinen ist sie kaum zu bemerken, weil die mineralischen Elemente nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl von Verbindungen bilden, die im allgemeinen sehr beständig und leicht zu reproduciren sind. In der organischen Chemie dagegen sind die Elemente wenig zahlreich, ihre Verbindungen sind mannichfaltig und die Beständigkeit derselben in sehr enge Grenzen der Temperatur und der Intensität der chemischen Wirkungen eingeschlossen. Auch ist die Kenntniss der Zusammensetzung der organischen Verbindungen sowie ihrer Formel keineswegs hinreichend, um die nöthigen Anhaltspunkte zu bieten, sobald es sich um künstliche Darstellung dieser Verbindungen handelt. Man würde nichts erreichen, wollte man auf die organischen Materien ohne weiteres die Kräfte wirken lassen, welche die Chemiker in der unorganischen Chemie anzuwenden gewohnt sind.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, musste man das in den exacten Wissenschaften allgemein befolgte Verfahren anwenden, d. h. ein Problem, welches zu verwickelt war, um auf einmal ohne Zwischenglieder erledigt zu werden, musste man einer ausführlichern und eingehendern Analyse unterwerfen. Man ging bei der Untersuchung der Zerlegungserscheinungen allmählich und behutsam zu Werke. Anstatt die organischen Substanzen mit einem Schlage zu zerstören und sie sofort in ihre Elementarbestandtheile zu zerlegen, bewerkstelligt man diese Zerlegung stufenweise, man verwandelt diese Substanzen in einfachere Verbindungen und steigt so von Stufe zu Stufe von den complicirten und veränderlichen, unter dem Einflusse des Lebens gebildeten Stoffen zu einfachern und beständigern künstlichen Verbindungen herab. Diese letztern werden in ähnlicher Weise einer neuen Analyse unterworfen und liefern Körper von noch einfacherer Zusammensetzung und grösserer Beständigkeit. Dies Verfahren wendet man so lange an, bis man zu den Elementen kommt. So haben wir z. B. gesehen, wie die Holzfaser und das Stärkemehl nach und nach in Zucker, dann in Alkohol, in ölbildendes Gas, endlich in Kohlensäure, Wasser, Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt werden kann. Auf diesem Wege erreicht man die letzten Zersetzungsproducte aller organischen Materie, doch nur mit Anwendung von stufenweise folgenden und mit Umsicht ausgeführten Zerlegungen. Diese Folge von partiellen Zerlegungen bildet eine neue Art der Analyse, welche tiefer in das Wesen der Körper eindringt und die wahre Constitution der natürlichen Grundstoffe besser enthält als eine einfache Elementaranalyse.

Durch die fortgesetzte analytische Untersuchung der einzelnen unmittelbaren Bestandtheile sind die Chemiker zu Resultaten viel allgemeinerer Art gekommen. Das vergleichende Studium aller Ergebnisse der einzelnen Analysen hat zur Auffindung der allgemeinen Gesetze geführt, denen die Wirkung der chemischen Agentien

und Kräfte auf organische Verbindungen unterworfen ist. Diese Gesetze sind von um so grösserm Interesse, da die Verbindungen, aus deren Studium man sie gewonnen hat, so ausserordentlich veränderlich und unbeständig sind. Auch hat die Anwendung derselben auf die organischen Stoffe die Wissenschaft zu ganz neuen Begriffen geführt, namentlich über die Wirkung der Affinitäten und die verschiedene Natur der chemischen Functionen, welche diese Verbindungen ausführen können. Die organischen Verbindungen, dazu bestimmt, im Innern der lebenden Wesen vereint zu sein und an den Veränderungen theilzunehmen, die sich in denselben vollziehen, entbehren im allgemeinen die plötzlich und mächtig wirkenden Affinitäten der unorganischen Verbindungen. Dabei ist jedoch ihre Veränderlichkeit eine solche, dass sie der feinsten und mannichfaltigsten Umwandlungen fähig sind. Wegen dieses doppelten Charakters haben die organischen Verbindungen in ihren Eigenschaften etwas Eigenthümliches, was sie sofort erkennen lässt. Ihre Affinitäten sind sozusagen latent, verdeckt; sie zeigen ihre Wirkung nur unter dem Einflusse der Zeit, unter ganz besondern Bedingungen und in den meisten Fällen unter Bindung oder Abgabe der Elemente des Wassers, also einer Verbindung, die scheinbar ebenso wenig wirksam ist, als die meisten organischen Verbindungen selbst.

Man kann schliesslich die analytischen Untersuchungen, die sich auf die stufenweise Zerlegung der organischen Grundstoffe gründen, unter den beiden folgenden Gesichtspunkten betrachten.

1. Untersuchung der stufenweisen Umwandlungen, welche ein isolirter Grundstoff erleidet, wenn er der Wirkung verschiedener Kräfte und chemischer Agentien ausgesetzt wird;

2. Bestimmung der Gesetze, denen diese Umwandlungen unterworfen sind.

II.

Analyse eines isolirten Grundstoffs.

Es ist durchaus kein neues und erst kürzlich in die Wissenschaft eingeführtes Problem, durch das Studium der Zerlegung der organischen Substanzen ihre Natur oder, wie man sich heute ausdrückt, ihre Constitution zu bestimmen. Die Chemiker der letzten Jahrhunderte, selbst als sie sich noch die Analyse der vegetabilischen und animalischen Stoffe durch Destillation auszuführen bemühten, verfolgten genau dasselbe Ziel. Allein in ihren Untersuchungen waren alle möglichen Arten der Analyse unter einem und demselben vagen und unbestimmten Begriffe vereinigt. In Ermangelung des bestimmten Begriffs der unmittelbaren Bestandtheile verwechselten sie die durch Zerstörung der organischen Materien ausgeführte Analyse mit der einfachen Zerlegung derselben in ihre Bestandtheile. Dennoch enthalten ihre Arbeiten manches Richtige. In den Beziehungen, die sie zwischen den Zersetzungsproducten der damals bekannten bestimmten Grundstoffe und diesen Grundstoffen selbst nachzuweisen suchten, kann man bereits Spuren unserer heutigen Ansichten erkennen. Wenn allerdings die Chemiker des 18. Jahrhunderts im Zucker, Weinstein, den Fettkörpern[1] die Präexistenz der Materien annahmen, welche man aus ihnen durch Feuer oder gar durch Salpetersäure gewinnt, so war dieser unmittelbare Schluss, den sie aus ihren Experimenten zogen, falsch. Jedenfalls ahnten sie indessen die nothwendigen und charakteristischen Beziehungen, welche zwischen einem bestimmten Grundstoffe und seinen Zersetzungsproducten stattfinden.

Die Entdeckungen in der Chemie der Gase lieferten dieser Art von Analysen neue Hülfsmittel. Die erste

---

[1] Encyclopédie méthodique. Chimie, I, 269, 277, 286, 294, 315 u. s. w. (Paris 1786.)

Anwendung derselben findet sich in den Beziehungen, welche Lavoisier zwischen dem Zucker einerseits und dem Alkohol und der Kohlensäure andererseits aufstellte und die sich aus der Gärung des Zuckers ergeben.[1] Allein diese Anwendung ist noch sehr unvollkommen. Um weiter fortzuschreiten, um genau den Gang und die Methode dieser analytischen Untersuchungen zu erkennen, waren bestimmtere Begriffe über die nähern Bestandtheile der Körper erforderlich.

In denjenigen Arbeiten, in welchen diese Begriffe in einer vollkommenen Weise aufgestellt sind, findet man das erste Muster einer analytischen Untersuchung organischer Substanzen auf dem Wege der successiven Zerlegungen. Chevreul untersuchte und bestimmte zunächst die natürlichen nähern Bestandtheile der thierischen Fettkörper, dann unterwarf er sie der Wirkung chemischer Agentien und Kräfte, wie der Alkalien, Säuren, Oxydationsmittel, der Wärme, der Einwirkung der Luft und stickstoffhaltiger Körper u. s. w. Durch Vergleichung der verschiedenen Wirkungen dieser Agentien auf denselben Körper und der Zerlegungen, welche er erleidet, zog er gewisse allgemeine Folgerungen über die Natur der neutralen Fettkörper selbst. Diese Folgerungen zog er namentlich aus einer Thatsache, die sich bei fast allen Umwandlungen wiederfindet, nämlich dass sich die neutralen Fettkörper unter den verschiedensten Einflüssen in zwei bestimmte Bestandtheile zerlegen lassen, eine in ihren Eigenschaften veränderliche Fettsäure einerseits und einen constanten Bestandtheil, das Glycerin, andererseits. Dies sind die wichtigsten analytischen Beziehungen, welche zwischen den natürlichen Fettkörpern und den Producten ihrer stufenweisen Zerlegung nachgewiesen wurden und welche in den letzten Jahren dahin geführt haben, die Synthese derselben vermittels ihrer eigenen Zersetzungsproducte auszuführen.

---

[1] Lavoisier, Traité de chimie, I, 139, 148 (2. Aufl. 1793).

Bald erschienen andere Arbeiten von geringerm Umfang, die ebenfalls auf die Untersuchung der durch die stufenweise Zerlegung der organischen Körper gelieferten Producte begründet waren. Dahin gehören z. B. die vergleichende Untersuchung der Oxalsäure und ihrer Destillationsproducte[1], die zahlreichen, aber weniger vollständigen Arbeiten Braconnot's über verschiedene organische Substanzen, die Untersuchungen über die Aether, von denen weiter unten die Rede sein wird u. s. w. Namentlich in den Experimentaluntersuchungen der letzten 25 Jahre findet man eine lange Reihe von systematischen Untersuchungen über die Analyse eines natürlichen Grundstoffs auf dem Wege der stufenweisen Zerlegungen. Ein Eingehen auf die Einzelheiten dieser Untersuchungen würde eine Unmasse von modernen Arbeiten und Entdeckungen umfassen. Ohne uns lange damit aufzuhalten, mag es genügen, im Folgenden die musterhaftesten und fruchtbarsten dieser Arbeiten aufzuzählen.

Hierher gehören die Untersuchungen von Liebig und Wöhler über die stufenweisen Umwandlungen der Harnsäure, eines der wichtigsten nähern Bestandtheile für den Stoffwechsel im menschlichen Körper[2]; die Untersuchungen derselben Gelehrten über das Amygdalin, einen in den bittern Mandeln enthaltenen Stoff, dessen Zersetzung Bittermandelöl liefert[3]; die Untersuchungen Liebig's über das Kreatin; die Abhandlungen Pirias' über das Salicin, durch welche die Constitution dieser Substanz bestimmt, ihre Beziehungen zum Spiräaöl dargelegt und der Zusammenhang der einzelnen Umwandlungsproducte durch eine einheitliche und umfassende Analyse nachgewiesen wurde[4]; die Beobach-

---

[1] Gay-Lussac, Annales de chimie, 2. Serie, XLVI, 218 (1831).

[2] Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXVIII, 225 (1838).

[3] Ebend., 2. Serie, LXIV, 185 (1837).

[4] Ebend., 2. Serie, XIV, 257 (1845). Vgl. auch die ältern Arbeiten von Robiquet.

tungen von Biot und Persoz[1] über die stufenweisen Umwandlungen des Stärkemehls, von Dubrunfaut über den Rohrzucker[2]; die Arbeiten Fremy's über die Fettkörper des Gehirns[3] und Erdmann's über die Umwandlungen der Farbstoffe; die Untersuchung der Säuren der Galle von Demarçay[4] und Strecker[5]; die analytischen Studien von Dessaignes über die Oxydation der Weinsäure und Aepfelsäure[6]; die Entdeckungen Wertheim's über das Senföl, deren analytische Resultate heute durch die Synthese vollkommen bestätigt sind.[7]

Unter den neueren Arbeiten sind die folgenden hervorzuheben:

Die Untersuchungen Berthelot's über die Melitose und andere mit dem Rohrzucker isomere Zuckerarten[8]; die Studien von Pelouze und Cahours über die Oele des Petroleums[9], sowie von Lossen über das Cocaïn, ein eigenthümliches Alkaloid der Cocapflanze[10], und über das Atropin[11]; die umfangreichen Untersuchungen Baeyer's über die Harnsäure und ihre Derivate[12], sowie über die Honigsteinsäure[13]; Streckers Arbeiten über das Lecithin, ein Bestandtheil des Gehirns[14]; die Entdeckungen von Fittig und Remsen über das Piperin[15],

---

[1] Mémoires de l'Académie des sciences, XIII, 437; 1835.
[2] Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 258.
[3] Annales de chimie et de physique, 3. Serie, II, 474 (1841).
[4] Ebend., 2. Serie, LXVII, 177 (1838).
[5] Annalen der Chemie und Pharmacie (1847—49).
[6] Comptes rendus (1854—58).
[7] Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, 295—310, (1844) LV, 297 u. 303 (1844).
[8] Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XLVI, 66 (1856).
[9] Comptes rendus, LVI, 505 (1863).
[10] Annalen der Chemie und Pharm., CXXXIII, 351 (1864).
[11] Ebend., CXXXVIII, 230 (1866).
[12] Ebend., CXIII, 178; CXIX, 127 (1861); — CXXVII, 1 u. 199. — CXXX, 129 und CXXXI, 291 (1864).
[13] Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, XXIII, 98 (1871).
[14] Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLVIII, 77 (1868).
[15] Ebend., CLIX, 129 (1871). CLXVIII, 93 (1873).

von Baeyer und Knop über das Indol und die übrigen Derivate des Indigos[1]; Hofmann's Untersuchungen über die ätherischen Oele von *Cochlearia officinalis*, *Tropaeolum majus* (Kapucinerkresse) und der Brunnenkresse[2]; die Arbeiten von Tiemann und Haarmann über den wohlriechenden Bestandtheil der Vanille[3]; endlich die noch nicht vollendeten wichtigen Untersuchungen Schützenberger's über die Umwandlungen des Albumins.[4]

III.

Allgemeine Gesetze der analytischen Reactionen.

Anstatt die chemischen Phänomene eines bestimmten nähern Bestandtheils ins Auge zu fassen und die stufenweisen analytischen Umwandlungen, deren er fähig ist, gesondert zu studiren, kann man die Sache von einem allgemeinern Gesichtspunkte aus betrachten und die allgemeinen Beziehungen aufzufinden suchen, welche zwischen einer Reihe von unmittelbaren Bestandtheilen und den Zersetzungsproducten stattfinden, welche aus denselben durch Einwirkung bestimmter Agentien hervorgehen. Auf diese Weise gewinnt man die allgemeinen Gesetze der chemischen Reactionen selbst. Dieser neue ausgedehntere und fruchtbarere Gesichtspunkt ergibt sich aus denselben oben angeführten analytischen Arbeiten. Durch theoretische und experimentelle Verallgemeinerung der individuellen Zerlegungen erreicht man die Bildung der fraglichen Gesetze. Sie

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, CXL, 1. — Suppl. VII, 56 (1869).

[2] Berichte der Chemischen Gesellschaft zu Berlin, VII, 513 (1874).

[3] Berichte der Chemischen Gesellschaft zu Berlin, VII, 608 (1874).

[4] Bulletin de la Société Chimique, 2. Serie, XXIII, 161 und XXIV, 2 (1875).

umfassen mehrere Gruppen verschiedener Phänomene, welche sich unter folgenden Hauptpunkten zusammenfassen lassen: 1) Wirkungen der Wärme und Elektricität; 2) Contact- und Gärungserscheinungen; 3) Oxydationen; 4) Substitutionen.

1. *Wärme.*

Die klarsten und bestimmtesten Resultate über die Wirkung der Wärme, die man zuerst erreichte, bezogen sich auf die organischen Säuren. Die Zerlegung dieser Säuren durch die Wärme war lange Zeit dunkel geblieben. Man begnügte sich damit, zu constatiren, dass sich die Elemente unter dem Einflusse der Wärme zu einfachern und beständigern Verbindungen gruppiren, wie z. B. Wasser, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, freien Kohlenstoff, die Kohlenwasserstoffe und verschiedene fast unbekannte brenzliche Substanzen. Dies war vor dreissig Jahren der Standpunkt der Wissenschaft, als zwei Gruppen von Experimenten über diese Zerlegungen ein unerwartetes Licht verbreiteten, nämlich die Untersuchungen über die Säuren von geringem Sauerstoffgehalt einerseits und die von sehr hohem Sauerstoffgehalt andererseits. Sie führten zur Entdeckung einer einfachen und directen Beziehung zwischen jeder Säure und ihren Zersetzungsproducten. Andere seitdem beobachtete Thatsachen führten zu noch allgemeinern, wenn auch weniger bestimmten Schlussfolgerungen. Wir wollen diese verschiedenen Resultate der Reihe nach betrachten.

1. Vereinigt man eine Säure von geringem Sauerstoffgehalt mit einer starken Basis und lässt die Wärme auf das Gemenge einwirken, so spaltet sie sich gewöhnlich unter diesem Einflusse in zwei vollkommen bestimmte Producte, einerseits eine einfache und beständige binäre Verbindung, Kohlensäure, welche mit der Basis in Verbindung bleibt, und andererseits ein neutrales und flüchtiges Ergänzungsproduct, bald ein Kohlenwasserstoff, bald eine sauerstoffhaltige Verbindung.

Das Studium der Essigsäure und der Benzoësäure hat zur Erkenntniss dieser fundamentalen Beziehungen geführt. Man erkannte zuerst, dass die Essigsäure bei Gegenwart einer starken Basis durch die Wirkung der Wärme in Kohlensäure, Wasser und Aceton, einen flüchtigen sauerstoffhaltigen Körper, zerlegt wird.[1] Später lernte man eine noch einfachere Umwandlung kennen, nämlich die Spaltung derselben Essigsäure in Kohlensäure und Sumpfgas.[2]

Nach den seit mehrern Jahren durch die Untersuchung der Benzoësäure bekannt gewordenen Thatsachen war die letztere Entdeckung vorauszusehen. Wird nämlich diese Säure bei Gegenwart einer Basis destillirt, so spaltet sie sich in Kohlensäure und Benzol. Die Gasvolume des so gebildeten Benzols und der Kohlensäure sind gleich und ihre Summe ist das Doppelte vom Gasvolum der Benzoësäure.[3]

Die so erkannten Beziehungen findet man sehr allgemein bestätigt und sie lassen sich auf eine grosse Anzahl analoger Fälle anwenden. Es ist ausserdem noch zu bemerken, dass sie namentlich, wie Berzelius sehr richtig bemerkte, die Aequivalentbeziehung zwischen den pyrogenen Körpern und der erzeugenden organischen Verbindung ausdrücken. Dagegen ist in ihnen nicht der Ausdruck für die Zerlegung nach Gewichtsverhältnissen enthalten, da sich gleichzeitig verschiedene secundäre Producte bilden.

2. Werden die Säuren von hohem Sauerstoffgehalt der analytischen Wirkung der Wärme unterworfen, so erzeugen sie pyrogene Körper, die durch Zerlegung der ursprünglichen Verbindungen entstehen und zu den

---

[1] Liebig, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, XLIX, 199. — Dumas, ebend., 210 (1832).

[2] Persoz, Introduction à l'étude de la chimie moléculaire, S. 527 (1839).

[3] Mitscherlich, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LV, 46 (1833).

erzeugenden Säuren in dem bereits angeführten Verhältnisse stehen. Die Säuren von hohem Sauerstoffgehalt spalten sich unter dem Einflusse der Wärme und es entstehen einerseits binäre einfache und beständige Verbindungen, wie Wasser, Kohlensäure, andererseits flüchtige pyrogene Säuren von einfacherer Constitution und geringerm Sauerstoffgehalt, als die erzeugenden Säuren. Damit diese Zersetzung einen regelmässigen Verlauf nimmt, muss sie an den freien Säuren selbst, nicht an ihren Salzen stattfinden. Sie kann mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn der Versuch unter den richtig gewählten Bedingungen vorgenommen wird. So zerfällt z. B. die Aepfelsäure in Wasser und Maleïnsäure, die Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure, die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure, die letztere weiter in Kohlensäure und Citraconsäure u. s. w. Diese allgemeinen Gesetze über die Zersetzung der sauerstoffreichen Säuren wurden 1834 von Pelouze aufgestellt.[1]

Sobald diese verschiedenen Gesetze als gültig anerkannt sind, sieht man sofort, welches Interesse die bestimmten analytischen Beziehungen bieten, die zwischen einem unmittelbaren Grundstoffe und denjenigen Körpern existiren, welche er unter dem Einfluss der Wärme liefert, und wie man von diesen letztern Körpern auf den Weg der Induction bis zur genauen Kenntniss der Constitution der natürlichen Grundstoffe zurücksteigen kann, aus denen sie hervorgegangen sind.

3. Im Vorhergehenden habe ich besonders die Entdeckung einer einfachen und leicht durch eine genaue Formel darstellbaren Beziehung hervorgehoben, welche zwischen dem der Wärmewirkung ausgesetzten Körper und seinen Zersetzungsproducten stattfindet. Dies ist jedoch nicht die einzige interessante Beziehung, welche man bei der Einwirkung der Wärme auf die organi-

---

[1] Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LVI, 306 (1834).

schen Materien gemacht hat. Bei dem aufmerksamen Studium der Reactionen dieser Art hat man nämlich erkannt, dass zwischen den nähern Bestandtheilen und ihren Zersetzungsproducten gewisse allgemeine Beziehungen einer andern Art herrschen, die allerdings weniger bestimmt, aber dennoch wegen ihrer Allgemeinheit von grosser Wichtigkeit sind. Man hat diese neuen Beziehungen zuerst bei dem Studium der Fettsäuren beobachtet. Werden nämlich die Fettsäuren bei Gegenwart einer Basis durch Hitze zersetzt, so verhalten sie sich ganz anders, als die Essigsäure und Benzoësäure, sie erleiden durchaus keine so einfache und scharf bestimmte Spaltung, wie jene. Während ihr Sauerstoff mit einem Theile des Kohlenstoffs in Form von Kohlensäure verbunden bleibt, werden der Wasserstoff und der Rest des Kohlenstoffs frei und bilden eine ganze Menge verschiedener Verbindungen. Gerade die wichtigsten dieser Verbindungen sind es nun, zwischen denen die fraglichen Beziehungen stattfinden. Es findet sich nämlich unter ihnen eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die untereinander ähnlich sind und eine bemerkenswerthe Zusammensetzung haben. Alle enthalten nämlich dieselben Elemente in demselben Verhältniss, d. h. in gleichen Aequivalenten. Der Hauptunterschied zwischen ihnen liegt darin, dass sie in verschiedenem Grade condensirt sind.[1] Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind bald ähnlich, bald verschieden, in allen Fällen zeigen dieselben indessen eine der Aenderung des Aequivalents genau entsprechende stufenweise Aenderung. Dies ist ein sehr beachtenswerthes allgemeines Gesetz der Zusammensetzung. Es begründet offenbar zwischen den Fett-

[1] Faraday, Philos. Transact., 452 (1825). — Fremy, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXV, 139 (1837). — Cahours, Comptes rendus, XXXI, 142 (1850). — Hofmann, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXVII, 161 (1851). — Vgl. auch Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, LIII, 69 (1858).

säuren und ihren pyrogenen Derivaten eine bestimmte analytische Beziehung, die zwar allgemeiner, doch nicht weniger klar ist, als die vorhergehenden. Erhöht wird die Wichtigkeit dieses Gesetzes noch durch den Umstand, dass die Thatsache, welche es ausdrückt, durchaus nicht vereinzelt in der organischen Chemie dasteht. Man hat in der That zwischen den Harzen, den flüchtigen Oelen, der Kohle, selbst dem Holz und den pyrogenen Derivaten dieser Körper eine ähnliche Beziehung nachgewiesen. Alle diese Körper werden bei der Temperatur der Rothglut zersetzt und liefern eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol, Cymol u. s. w. Bei dem Studium dieser neuen Kohlenwasserstoffe hat man erkannt, dass sich ihre Formeln und Eigenschaften gleichzeitig in regelmässiger Weise ändern: die Formeln wachsen vom Benzol an in successiven Zunahmen von Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichen Aequivalenten.[1]

Die Arbeiten Berthelot's lieferten inzwischen die theoretische und experimentelle Erklärung der gleichzeitigen Bildung der homologen[2] Kohlenwasserstoffe durch die Wirkung der Wärme. Ebenso zeigten sie, dass sich aus den pyrogenen Reactionen ebenso einfache als allgemein anwendbare Methoden für die Synthese herleiten liessen.

Es ist dies eine für die Geschichte der Wissenschaft sehr wesentliche Beobachtung. Bis zur Zeit der synthetischen Untersuchungen hatte man die dem ölbildenden Gas und Benzol analogen pyrogenen Kohlenwasserstoffe immer für einfacher und weniger condensirt gehalten, als die erzeugenden Körper; das Bildungsgesetz

[1] Pelletier u. Walter, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXVII, 269 (1838). — Deville, ibid., 3. Serie, III, 168 (1841). — Mansfield, Researches on Coal tar, Quarterly Journal of the Chemical Society I, 267 (1849). — Cahours, Comptes rendus, XXX, 319 (1850).

[2] Annales de chimie et de physique, 4. Serie, XII, 145 und 122 (1867).

dagegen, welches ihrer Entstehung zu Grunde liegt, erklärt zugleich die Bildung der ganzen Reihe mit Einschluss derjenigen Kohlenwasserstoffe, die condensirter sind, als ihre Erzeuger. Wir werden auf diesen Punkt zurückkommen.

2. *Elektricität.*

Die Zerlegung der organischen Grundstoffe durch die Elektricität hat bisjetzt im Vergleich mit der Wirkung der Wärme nur wenig Erfolge geliefert. Die wichtigsten betreffen die elektrolytische Umwandlung gewisser Chlorverbindungen in Wasserstoffverbindungen, sowie die Zerlegung der Salze der Essigsäure und analoger flüchtiger Säuren durch den galvanischen Strom.[1] Diese letztere Zerlegung ist sehr interessant, denn sie erzeugt eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Formel in einem sehr einfachen Verhältniss zu der Formel der zerlegten Säuren steht.[2]

Die durch den galvanischen Strom hervorgebrachten Wirkungen lassen sich übrigens in dem folgenden sehr einfachen Satze zusammenfassen: Am negativen Pol übt der nascirende Wasserstoff reducirende Wirkungen aus, während der Sauerstoff die am positiven Pol befindlichen Körper oxydirt. Die bei der Elektrolyse der Essigsäure gebildeten Kohlenwasserstoffe sind z. B. nichts anderes, als die secundären Producte einer durch die Oxydation bewirkten Zerlegung. Die Natur und das Verhältniss dieser Producte schwankt je nach der grössern oder geringern Intensität der oxydirenden Wirkung, die von den verschiedenen Bedingungen des Versuchs abhängig ist.

---

[1] Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, LIV, 153 (1845); LXIX, 270 (1849).

[2]) Kolbe, a. a. O. — Bourgoin, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XIV, 157 (1868).

3. *Contactwirkungen.*

Ausser den durch die directe Wirkung der Affinitäten bestimmten Erscheinungen gibt es eine ganze Kategorie von speciellen chemischen Umwandlungen, die durch die Berührung gewisser Substanzen hervorgerufen werden, die sich nicht in der Gewichtsgleichung der schliesslichen Umwandlung wiederfinden und die gewissermaassen nicht für eigene Rechnung in den Kreis der Metamorphosen einzutreten scheinen. Es sind dies die Contact- und Gärungserscheinungen. Die Analogie dieser Erscheinungen mit den chemischen Veränderungen, welche sich in dem Lebensprocess vollziehen, gibt ihnen ein ganz besonderes Interesse. Sie schliessen sich an dieser Stelle um so passender an, als sie dazu beitragen, die Zahl der analytischen Beziehungen zwischen einem Product und seinen Derivaten zu vermehren. Ich will mich darauf beschränken, die wichtigsten der hierher gehörigen Entdeckungen, namentlich die aus dem Gebiete der organischen Chemie, kurz ins Gedächtniss zu rufen.

Die ersten Contacterscheinungen, welche beobachtet und richtig gedeutet wurden, sind die Zersetzungen des Wasserstoffsuperoxyds durch Mangansuperoxyd und verschiedene andere Substanzen.[1] Seitdem hat man in der unorganischen Chemie eine Menge analoger Thatsachen entdeckt. Dahin gehört namentlich die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff durch die Wirkung von Platin, und die isomeren Modificationen, welche mehrere einfache Körper, namentlich der Schwefel, durch den Contact verschiedener Körper erfahren. Von ähnlichen Erscheinungen in der organischen Chemie[2] betreffen die wichtigsten, welche ent-

[1] Thenard (1818). — Siehe dessen Traité de chimie, I, 479 (6. Aufl., 1834).

[2] Berzelius, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXI, 146 (1836).

deckt worden sind, die Bildung von Aether und ölbildendem Gas aus Alkohol[1]; die successiven Umwandlungen des Stärkemehls[2] und der Zuckerarten unter Einwirkung von Säuren und Fermenten[3]; die isomeren Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe unter ähnlichen Einwirkungen[4], endlich das Zerfallen verschiedener natürlicher Verbindungen in mehrere getrennte Körper unter Aufnahme von Wasser. Diese Thatsachen haben sich seitdem noch vermehrt.

In den meisten Fällen sucht man heute die Contactwirkungen in der Weise zu erklären, dass man annimmt, es bildeten sich durch chemische Wirkung der Contactkörper intermediäre Verbindungen, die ihrerseits wieder in dem Maasse, wie sie entstehen, sich wieder zersetzen und in der Endmetamorphose verschwinden. Amylen und Schwefelsäure würden nach dieser Erklärungsweise z. B. anfangs Amylenschwefelsäure bilden, die dann auf ein zweites Amylenmolekul wirkt, um Diamylen und regenerirte Schwefelsäure zu erzeugen u. s. w.

Bei den meisten dieser Reactionen findet ein Freiwerden von Wärme statt. Dies beweist, dass der Contactkörper nicht die wirkende Ursache der Reaction ist, an der er nicht mit seiner eigenen Energie theilnimmt, denn er findet sich schliesslich im ursprünglichen Zustande wieder. Er spielt nur die Rolle der bestimmenden Ursache.[5]

---

[1] Mitscherlich, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LVI, 433 (1834); 3. Serie, VII, 25 (1843).

[2] Biot u. Persoz, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LII, 72 (1833). — Payen u. Persoz, ibid., LVI, 337 (1834).

[3] Kirchhoff, Journal de phys., de chimie etc., LXXIV, 199 (1812). — Braconnot, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, XII, 172 (1819).

[4] Deville, Études sur l'essence de térébenthine, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXXV, 37 (1840). — Berthelot, ibid., 3. Serie, XXXVIII, 40 (1853).

[5] Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, XVIII, 87.

Was die Gärungserscheinungen betrifft, so umfassen sie Erscheinungen, die seit den ältesten Zeiten bekannt sind. Die Ursachen, welche sie hervorrufen, scheinen denjenigen analog zu sein, welche die Contactwirkungen bedingen. Allein die widersprechenden Ansichten, welche bisjetzt über den wahren Charakter der Gärungserscheinungen geherrscht haben, stehen in zu engem Zusammenhange mit der speciellen Geschichte derselben, als dass sie hier erörtert werden könnten. Wir verweisen daher den Leser, der sich für diese Erscheinungen interessirt, auf das Werk, welches vor kurzem Schützenberger über diesen Gegenstand veröffentlicht hat.[1]

Nur einige Punkte, die vom Verfasser dieses Werks aufgeklärt wurden und täglich eine grössere Bedeutung gewinnen, mögen kurz erwähnt werden. Hierher gehört die Eintheilung der Gärungserscheinungen in zwei allgemeine Gruppen: die Gruppe der durch lösliche Fermente, wie Diastase und das Ferment der Glycose, hervorgerufene Gärungen, welche offenbar Erscheinungen rein chemischer Natur sind, und die Gruppe der sogenannten physiologischen Gärungserscheinungen, welche durch lebende Wesen hervorgerufen werden, die sich, wie aus den Arbeiten Pasteur's hervorgeht, während des Actes der Gärung vermehren. Es ist dies eine Eintheilung, welche vor den Entdeckungen Pasteur's nicht aufgestellt worden war und auch nicht aufgestellt werden konnte. Sie ergab sich aus der Discussion, welche sich an diese Entdeckungen anschloss.[2]

Ein anderer allgemeiner Charakter der Gärungserscheinungen, der vom Gesichtspunkte der Molekularmechanik aus von grosser Wichtigkeit ist[3], liegt darin, dass es exothermische Erscheinungen sind, während die chemischen Reactionen, welche sie hervorrufen, im

[1] Schützenberger, Die Gärungserscheinungen (XXIII. Bd. der „Internationalen wissenschaftlichen Bibliothek“).

[2] Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 653 (1860).

[3] Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, VI, 399 (1865); XVIII, 57 (1869).

allgemeinen von einem Freiwerden von Wärme begleitet sind. Hieraus folgt, dass das Ferment die Gärungserscheinung nicht durch seine eigene Energie hervorbringt; es ruft dieselbe nur hervor etwa nach Art der Contactagentien und infolge der Bildung einer intermediären Verbindung.

4. *Oxydation.*

Mit dem Studium der Zerlegungen, welche die organischen Körper unter dem Einfluss der gewöhnlichsten Agentien erleiden, hatte man sich bereits beschäftigt, bevor die wichtigen Entdeckungen in der Chemie der Gase gemacht wurden. Allein in dieser Zeit war die Wissenschaft noch zu wenig vorgeschritten, als dass man bestimmte Resultate hätte erreichen können. Die ersten bestimmten Entdeckungen dieser Art fallen in die Zeit der allgemeinen Umgestaltung der Chemie gegen Ende des 18. Jahrhunderts. Die meisten gründen sich auf das Studium der Oxydationserscheinungen. So entdeckte Bergmann, indem er den Zucker mit Salpetersäure behandelte, die sogenannte Zuckersäure[1]; Scheele erkannte alsbald, dass diese Säure mit einer in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Säure, der Oxalsäure, identisch sei. Allein die Ansichten waren noch so unbestimmt, dass Bergmann die Frage aufwarf, ob die Oxalsäure im Zucker präexistire, bevor er durch Salpetersäure zersetzt werde.[2] Selbst Lavoisier betrachtete in Uebereinstimmung mit seinen allgemeinen Ansichten über die Oxydation den Zucker als ein Radical und die Oxalsäure als das Oxyd desselben.[3]

Diese Betrachtungsweise Lavoisier's und namentlich die Nomenclatur, deren er sich bediente, geben uns

---

[1] Opuscules chimiques de Bergmann, französisch von Morveau, I, 270 (Dijon 1870).
[2] Ibid., I, 294.
[3] Traité de chimie, I, 69 (1793).

zu einigen Bemerkungen Veranlassung. Die Bezeichnung Radical namentlich hat ununterbrochen Anwendung in der Chemie gefunden; allein die Bedeutung des Wortes hat sich mehreremal vollkommen geändert, wodurch mehr als einmal Misverständnisse in der Geschichte der Wissenschaft veranlasst worden sind. Die Worte Radical, Basis u. s. w. hatten für Lavoisier und seine Zeitgenossen nicht dieselbe Bedeutung, welche wir denselben heute beilegen. Der ursprüngliche Sinn derselben ist deutlich in folgendem Satze ausgesprochen: „In jeder Säure hat man die säurebildende Basis, welche Morveau mit dem Namen Radical bezeichnet, und das säurebildende Princip, d. h. den Sauerstoff zu unterscheiden.“[1] Uebrigens gab die Ansicht, nach welcher jede Säure das Oxyd eines verbrennlichen Radicals ist, zu jener Zeit Veranlassung zu verschiedenen Untersuchungen über die Oxydation der organischen Materien. Dieselben hatten die Entdeckung der Korksäure[2] und der Kamphersäure[3] zur Folge. Obwol diese in der unorganischen Chemie so fruchtbare Ansicht auch in der organischen Chemie einige Dienste leistete, so war sie auch gleichzeitig die Ursache einer grossen Menge von Irrthümern. Man verkannte nämlich in diesem Theile der Wissenschaft anfangs die Complicirtheit der Erscheinungen und Verbindungen, weil man es für möglich hielt, dieselben durch ebenso einfache und directe Betrachtungen zu erklären, wie sie zur Darstellung der unorganischen Chemie ausreichend sind. So glaubte man auf dem Wege der Oxydation leicht die organischen Säuren in andere verwandeln zu können; man glaubte z. B. nachweisen zu können, dass Kohlenstoff und Wasserstoff durch eine erste Stufe der Sauerstoffaufnahme Weinsäure, durch eine zweite Oxalsäure und durch eine

---

[1] Lavoisier, Traité de chimie, I, 69 (1793).
[2] Brugnatelli (1787).
[3] Kosegarten (1785).

dritte Essigsäure bildeten.[1] Dieselben Ansichten verleiteten später Fourcroy zu den seltsamsten Irrthümern über die Beziehungen zwischen den Fett- und Wachsarten: er glaubte, man könne die Wachsarten durch Oxydation[2] der Fette darstellen und stellte also ein hypothetisches Verhältniss zwischen diesen beiden Gruppen von Verbindungen auf, welches das gerade Gegentheil von dem wirklich zwischen ihnen stattfindenden Verhältniss ist.

Seit dieser Zeit hat die Anwendung von Oxydationsmitteln zur Transformirung organischer Materien eine grössere Ausdehnung gewonnen, indem gleichzeitig das wahre Wesen dieser Oxydationswirkuugen durch zahlreiche Experimente erkannt und bestimmt wurde. Ich will die allgemeinsten Resultate dieser. Untersuchungen kurz anführen. Sie beziehen sich theils auf die Natur der Oxydationsmittel, theils auf die Beziehungen zwischen einem nähern Bestandtheil und seinen Umwandlungsproducten.

Um Sauerstoff an organische Körper zu binden, hat man nach und nach alle Verbindungen angewandt, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Salpetersäure, die Peroxyde von Blei und Mangan, Chromsäure, Iodsäure, Uebermangansäure, Chlorwasser u. s. w. Ebenso studirte man die Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf verschiedene organische Substanzen, namentlich unter Mitwirkung gewisser Einflüsse, welche diese Wirkung erhöhen, wie z. B. die Anwesenheit von Platinschwarz[3] oder Alkalien.[4] Endlich erkannte man, dass die alkalischen Hydrate wie directe Oxydationsmittel wirken. Diese Wirkung ist sehr bemerkenswerth, sowol wegen ihres Mechanismus, als auch wegen der Wichtigkeit

---

[1] Lavoisier, Traité de chimie, I, 210 (1793).

[2] Philosophie chimique, S. 319 (3. Aufl., 1806); Système des connaissances chimiques.

[3] Döbereiner, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, XXIV, 91 (1823).

[4] Chevreul, Mémoires du Muséum, S. 367 (1825).

ihrer Anwendungen. Sie wurde zuerst von Gay-Lussac beobachtet, welcher zeigte, wie sie die Bildung der Oxalsäure aus einer Menge sehr verschiedener Körper bedingt.[1] Die Wirkung dieser Hydrate auf die Essigsäure und das Aceton wurde von Persoz näher untersucht. Dumas und Stas haben gezeigt, wie auf diese Weise die Alkohole in die correspondirenden Säuren verwandelt werden.[2]

Durch die Vergleichung der allgemeinen Resultate der angeführten Experimente hat man eine genauere Kenntniss der Beziehung erlangt, welche zwischen den organischen Verbindungen und ihren Oxydationsproducten stattfindet. Die Beziehung stimmt zum Theil mit den Ansichten des 18. Jahrhunderts überein. Im allgemeinen ist die Wirkung der Oxydation die, dass sie die organischen Körper in Säuren umwandelt. So verwandelt sie z. B. den Alkohol in Aldehyd, und das Aldehyd weiter in Essigsäure.[3] Diese specielle successive Umwandlung ist der Typus einer Menge analoger Reactionen geworden.

Allein die Wirkung einer solchen Oxydation beschränkt sich nicht darauf, den Sauerstoff an den Körper zu binden, welcher sich in eine Säure verwandelt, sondern der letztere Körper kann zugleich Wasserstoff und selbst Kohlenstoff verlieren. Im letztern Falle ist natürlich der Unterschied zwischen dem ursprünglichen Körper und seinen Oxydationsproducten grösser, als im erstern; er ist um so grösser, als ein und derselbe Körper bei einer derartigen Oxydation im allgemeinen mehrere neue Körper gleichzeitig bildet, welche sämmtlich einfacher sind, als der ursprüngliche Körper. Man hat indessen unter diesen einzelnen Substanzen eine sehr interessante allgemeine Beziehung entdeckt. Man

---

[1] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, XLI, 398 (1829).

[2] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXXIII, 115 (1840).

[3] Döbereiner in Gmelin, Handbuch der Chemie, IV, 611 (1848). — Liebig, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LIX, 289 (1835).

beobachtete sie zuerst bei der Untersuchung der Umwandlungen, welche die Fettkörper unter der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure erleiden. Dies Gesetz, welches von Laurent[1] aufgestellt und später von vielen andern Chemikern[2] weiter entwickelt wurde, bildet eine der Grundlagen für die jetzt in der organischen Chemie übliche Klassifikation.

Die fragliche allgemeine Beziehung ist die folgende. Lässt man auf eine Fettsäure, z. B. Oelsäure, Salpetersäure einwirken, so erhält man gleichzeitig eine grosse Anzahl theils flüchtiger, theils fester Säuren, deren Zusammensetzung durch einfachere Formeln dargestellt wird, als die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz. Die wichtigsten dieser flüchtigen Säuren sind die Caprinsäure, Caprylsäure, Oenanthylsäure, Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Alle diese Säuren können nun, was sehr wesentlich ist, in ihrer Zusammensetzung und ihrer Formel durch eine constante Menge Sauerstoff dargestellt werden, die mit demselben mehr oder weniger condensirten Kohlenwasserstoff verbunden ist. Um von einer beliebigen dieser Säuren zur folgenden überzugehen, genügt es, von der Formel der ersten je zwei Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff oder gleiche Vielfache derselben abzuziehen. Alle diese Säuren zeigen ein sehr übereinstimmendes Verhalten. Sie besitzen physikalische Eigenschaften, welche sich mit derselben Regelmässigkeit, wie ihre Formeln von der einen zur andern ändern; ihre Aequivalente besitzen dasselbe Gasvolum. Um endlich die Beziehungen zwischen diesen Körpern einer und derselben allgemeinen Reihe zu vervollständigen, muss noch bemerkt werden, dass man aus irgendeinem von ihnen durch successive Oxydation

---

[1] Laurent, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXVI, 177 (1837).

[2] Redtenbacher, Annalen der Chemie und Pharmacie, LIX, 41 (1846). — Guckelberger, ebend., LXIV, 39 (1847) u. s. w.

alle übrigen darstellen kann, deren Formeln einfacher sind.

Die gleichzeitig entstehenden nicht flüchtigen Säuren sind die Suberinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure. Alle diese Säuren haben eine einfachere Constitution, als die Oelsäure und sind durch ähnliche Beziehungen miteinander verknüpft, wie die vorhergehenden. Sie bilden eine der Reihe der flüchtigen Säuren correspondirende allgemeine Reihe. Jeder der flüchtigen Säuren der ersten Reihe entspricht eine Säure der zweiten Reihe, welche zwei Aequivalente Wasserstoff weniger und vier Aequivalente Sauerstoff mehr enthält. Diese fixen Säuren zeigen zu je zwei betrachtet dieselbe constante Differenz, wie sie zwischen jenen flüchtigen Säuren existirt. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ändern sich von einer zur andern mit derselben Regelmässigkeit, wie ihre Formeln.

Erst im Jahre 1868 hat man das allgemeine Gesetz und die bestimmte Reaction aufgefunden, nach der jede flüchtige Säure mit vier Aequivalenten Sauerstoff die nächst niedrige erzeugt, und zwar durch Vermittelung derjenigen fixen Säure, welche acht Aequivalente Sauerstoff enthält. Diese vermittelnde Säure entsteht durch directe Oxydation der ersten flüchtigen Säure und erzeugt die zweite flüchtige Säure durch Verlust von Kohlensäure.[1]

Aehnliche Resultate hat man bei der Untersuchung der Oxydationsproducte vieler anderer organischer Substanzen beobachtet. Das Albumin z. B. liefert dieselbe Reihe von flüchtigen Säuren. In diesem Falle sind die Oxydationsproducte noch mannichfaltiger, immer aber einfacher, als das Albumin selbst; alle werden durch das allgemeine Gesetz zusammengehalten, wie die vorhergehenden. Man hat in der That auf diese

---

[1] Berthelot, Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, XV, 366 (1868).

Weise nicht nur die bereits angeführten flüchtigen Säuren erhalten, sondern man hat auch gleichzeitig eine Reihe von Aldehyden dargestellt, die Glied für Glied einer jeden der flüchtigen Säuren entsprechen.

Aus der Gesammtheit dieser Resultate sieht man, dass die Zerstörung, die Verbrennung einer grossen Menge organischer Materien sich in einer symmetrischen Stufenfolge vollzieht und neue Verbindungen erzeugt, die einfacher sind, als die erzeugenden Körper und sich in regelmässige Reihen gruppiren lassen. Diese ersten Resultate wurden verallgemeinert, indem man alle natürlichen und künstlichen Körper von den complicirtesten bis zu den einfachsten durch Oxydation aus den vorhergehenden erzeugten in ähnliche Reihen zusammenfasste. Auf diese Weise kamen die Chemiker vor etwa 30 Jahren auf den Gedanken, alle organischen Verbindungen nach einer regelmässigen Scala, der sogenannten Verbrennungsscala, anzuordnen.

Verweilen wir einen Augenblick bei dieser Idee. Sie hat eine grosse Rolle in der Geschichte der Wissenschaft gespielt, sie bildete lange Zeit den Ausgangspunkt der Untersuchungen und veranlasste die künstliche Darstellung vieler natürlicher Verbindungen. Gerhardt[1], der diesen Begriff deutlicher aussprach, als es bis dahin geschehen war, sagt darüber Folgendes: „Die äussersten Stufen dieser Scala werden einerseits an der Spitze von der Gehirnsubstanz, dem Albumin, dem Fibrin und andern sehr complicirten Verbindungen, andererseits am Fusse von der Kohlensäure, dem Wasser und dem Ammoniak eingenommen ... Der Zwischenraum wird durch eine unbegrenzte Anzahl von Gliedern ausgefüllt ... Indem nun der Chemiker auf die höhern Glieder dieser Scala die Verbrennungsreagentien einwirken lässt, steigt er die Scala herab, d. h. er verwandelt diese Substanzen nach und nach in einfachere, indem er in successiver Weise einen Theil ihres Kohlen-

[1] Gerhardt, Précis de chimie organique, I, 21 (1844).

stoffs und Wasserstoffs verbrennt.“ Vergleicht man, um die Sache noch deutlicher auszusprechen, die successiven Glieder dieser partiellen Verbrennung, so findet man, dass ein Glied die Wiederholung des andern bildet, was Zusammensetzung, Eigenschaften und Bildungsart anbelangt. Dies findet man bestätigt bei der Reihe der flüchtigen Säuren, zu denen die Essigsäure gehört, bei der Reihe der der Oxalsäure analogen fixen Säuren, bei der Reihe der Aldehyde, bei den Kohlenwasserstoffen aus der Reihe des ölbildenden Gases sowie aus der Reihe des Benzols u. s. w. In jeder dieser Reihen unterscheiden sich je zwei Körper durch eine constante Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch diese allgemeinen Beziehungen, welche sich auf die organische Analyse stützen, hat der erwähnte Begriff der Verbrennungsscala eine bestimmte Bedeutung gewonnen. Dies ist der Ursprung der homologen Reihen, auf welche sich die Klassifikation Gerhardt's stützt.

5. *Substitutionen.*

Der Nutzen, den die Chemie aus diesen Oxydationserscheinungen zieht, ist zwar sehr bedeutend, allein trotzdem genügen diese Erscheinungen nicht, um eine vollkommene analytische Idee über die Zusammensetzung der organischen Körper zu begründen, oder um sie nach Belieben umzuwandeln oder auch nur zu vereinfachen. Daher musste man neue Agentien zu Hülfe nehmen und zur Erreichung des vorgesteckten Ziels nicht nur die Affinitäten des Sauerstoffs anwenden, sondern auch die verschiedenen Affinitäten aller einfachen Körper, über welche die unorganische Chemie verfügt. Diese neue Art von Untersuchungen hat eine wichtige Rolle in der Entwickelung der Wissenschaft gespielt. Sie beruht auf der Anwendung sehr bemerkenswerther Kunstgriffe. Will man einem organischen Körper eins seiner Elemente, Kohlenstoff, Wasser-

stoff, Sauerstoff oder Stickstoff entziehen, so erreicht man dies im allgemeinen nicht durch directe Behandlung des Körpers mit einem einfachen wirksamen Körper, wie Phosphor, Kalium, Chlor u. s. w. Anfangs haben allerdings einige Chemiker versucht, in dieser Weise zu operiren; allein man erkannte alsbald, dass die organischen Körper fast immer zu leicht veränderlich sind, als dass man so mit einem mal ihre Zusammensetzung in einem bestimmten Sinne und durch einfache, directe Reactionen umwandeln könnte. Man hat indessen nicht darauf verzichtet, die kräftigen Affinitäten der erwähnten Elemente anzuwenden; allein um dies zu ermöglichen, musste man einen indirecten Weg einschlagen und zwei aufeinander folgende Reihen von Reactionen durchlaufen. Man liess zunächst die wirkenden Elemente mit den organischen Körpern in Verbindung treten und stellte zuerst künstliche Körper dar, welche Chlor, Brom, Phosphor, Kalium und andere Metalle unter ihren Elementen enthalten. Nachdem dies erste Resultat erreicht war, war es leicht, weiter fortzuschreiten. Es genügte, die neuen Verbindungen Reactionen einer andern Art zu unterwerfen, die sich auf die activen Eigenschaften der in die organischen Verbindungen eingeführten und mit den normalen Elementen derselben solidarisch gewordenen einfachen Körper begründen. Diese einfachen Körper bewahren nämlich zum Theil die Energie ihrer charakteristischen Affinitäten in den organischen Verbindungen, zu deren Bildung sie beitragen. Sie haben nicht die ganze Wärmemenge frei gemacht, welche der Bildung der einfachsten binären Verbindungen entspricht. Diese Bildung kann daher durch eine doppelte Zersetzung zwischen den durch eine erste Reaction gebildeten Substanzen hervorgerufen und ausgeführt werden. Diese können nämlich mannichfaltige Metamorphosen erleiden, die sich leichter und bei niedrigerer Temperatur vollziehen, als diejenigen, deren die ursprünglichen Verbindungen fähig gewesen wären. Auf diese Weise ist

namentlich seit dreissig Jahren eine Specialchemie begründet worden, die sich auf das Studium der künstlichen Verbindungen stützt, welche man hervorbringt, indem man die verschiedenen Elemente der unorganischen Chemie auf die natürlichen organischen Körper einwirken lässt.

In dieser neuen Chemie beziehen sich die wichtigsten Resultate auf die Einführung des Chlors und der übrigen Halogene, des Schwefels, des Phosphors und der Metalle in die organischen Verbindungen.

Beginnen wir mit den gechlorten Verbindungen, die ohne Zweifel das meiste Interesse bieten. Die Darstellung von organischen Verbindungen, welche Chlor enthalten, ist in der Wissenschaft nichts Neues; sie reicht bis auf die Darstellung des Aethylchlorids[1], des Oels der Holländer (1795), des Chlorcyans[2] und des Chlorwasserstoffterpentinöls zurück.[3] Es sind indessen namentlich die Untersuchungen Faraday's[4] über die Umwandlung des Oels der holländischen Chemiker in ein Kohlenstoffchlorid, derart, „dass für jedes eintretende Chlorvolum ein gleiches Volum Wasserstoff austritt", sowie die Arbeiten von Liebig und Wöhler über das Benzoylchlorid[5], durch welche die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Studium derartiger Verbindungen gelenkt wurde. Die letztern Untersuchungen haben eine grosse historische Bedeutung, indem sie durch die Allgemeinheit und Fruchtbarkeit der Resultate ein Muster für alle weitern Untersuchungen dieser Art geliefert haben. Der Inhalt derselben ist kurz folgender.

---

[1] Am Anfang des 18. Jahrhunderts entdeckt, die wahre Natur desselben wurde erst durch Thénard und Gehlen festgestellt.

[2] Gay-Lussac, Ann. de chimie, XCV, 208 (1815).

[3] Der sogenannte künstliche Kampher.

[4] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, XVIII, 48 und 53 (1821).

[5] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LI, 286 (1832).

Das Bittermandelöl verliert unter Einwirkung des Chlors ein Aequivalent Wasserstoff, welches in Form von Chlorwasserstoff austritt, und nimmt statt dessen ein Aequivalent Chlor auf. Das so dargestellte organische Chlorid wirkt seinerseits auf sehr viele Körper ein und bildet neue Verbindungen. So zerfällt es z. B. bei Gegenwart von Wasser; das Chlor, welches es enthält, verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoff, der auf diese Weise freiwerdende Sauerstoff des Wassers verbindet sich in einer dem ausgetretenen Chlor äquivalenten Menge mit der organischen Substanz und es entsteht so eine mit der Benzoësäure identische Substanz. Dies ist nicht alles. Wirkt nämlich dasselbe Chlorid auf das Bromid, Jodid, Cyanid oder Sulfid eines Metalls, so verliert es sein Chlor, welches sich mit dem Metall verbindet, und nimmt statt dessen eine äquivalente Menge von Brom, Jod, Cyan oder Schwefel auf. Es bildet sich so eine ganze Reihe von organischen Verbindungen, welche unter sich und zum ursprünglichen Bittermandelöl in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie in der unorganischen Chemie ein Bromid, Jodid, Cyanid, Sulfid, Chlorid, Oxyd und die correspondirende Wasserstoffverbindung.

Diese schöne Reihe von Entdeckungen verbreitete unerwartet Licht über die Wirkung, welche die einfachen Körper auf die organischen Materien ausüben. Es ging aus ihnen eine allgemeine Theorie hervor, welche eine grosse Rolle in der Geschichte der Wissenschaft gespielt hat. Liebig und Wöhler verglichen die Gruppe von Elementen (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff), die in allen diesen Verbindungen mit dem Chlor, dem Sauerstoff u. s. w. verbunden sind, mit einem wirklichen einfachen Radical; sie bezeichneten dies zusammengesetzte Radical mit dem Namen Benzoyl. Nach dieser Annahme betrachtete man das Bittermandelöl als Benzoylwasserstoff, seine Derivate als Benzoylchlorid, Benzoylbromid; die Benzoësäure selbst erhielt den Namen Benzoyloxydhydrat. Ohne die wirkliche

Bedeutung dieser symbolischen Interpretation näher zu erörtern, mag nur bemerkt werden, dass sie die Thatsachen, aus denen sie hervorgegangen ist, in höchst eleganter Weise zusammenfasst. Nach diesem Vorbild hat man seitdem eine grosse Menge von organischen Verbindungen aufgefasst.

Während diese Arbeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Analogien zwischen den Reactionen der organischen und unorganischen Chemie lenkten, kam ein neuer, noch allgemeinerer Gesichtspunkt in der Wissenschaft zur Geltung. Bei der Untersuchung derselben Erscheinungen richtete Dumas seine Aufmerksamkeit vorzugsweise auf den Austausch des Wasserstoffs einerseits und der andern Elemente, Chlor, Brom, Schwefel, Sauerstoff andererseits. Er verallgemeinerte so die Beobachtungen von Gay-Lussac, Liebig, Wöhler und Faraday, und brachte sie in einer zweckmässigen und fruchtbaren Weise zum Ausdruck, wodurch die Anregung zu einer Menge von Entdeckungen gegeben wurde. Es ist dies die Theorie der Substitutionen, welche anfangs in folgenden drei Regeln bestand[1]:

„1. Wenn eine Wasserstoffverbindung der wasserstoffentziehenden Wirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. ausgesetzt ist, so nimmt dieselbe für jedes austretende Wasserstoffatom ein Atom Chlor, Brom, Jod, oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

„2. Wenn die Wasserstoffverbindung Sauerstoff enthält, so gilt die Regel in unveränderter Weise.

„3. Wenn die Wasserstoffverbindung Wasser enthält, so verliert dasselbe seinen Wasserstoff, ohne dass er ersetzt wird. Wird aber dann dem Körper noch mehr Wasserstoff entzogen, so wird derselbe in der angegebenen Weise ersetzt."

Die wichtigste von diesen Regeln ist die erste. Durch ihre bestimmte Fassung wurde sie ein bequemes Hülfsmittel für die Praxis. Sie hat fast allen Chemikern,

---

[1] Dumas, Traité de chimie, V, 99 (1835).

die seitdem die Wirkung des Chlors auf die organischen Materien studirt haben, als sicherer Führer gedient.

In ihrem ganzen Umfange und ihrer ganzen Bedeutung entwickelte Laurent diese Regel durch seine Untersuchungen über die Wirkungen des Chlors auf die Kohlenwasserstoffe, namentlich das Naphthalin. Diese Arbeiten, mit denen er sich länger als zehn Jahre beschäftigte, führten zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen, die unter sich und mit dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff in bestimmten Beziehungen standen.

Diese Beziehungen haben eine erhöhte Bedeutung durch die Uebereinstimmung gewonnen, welche man zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung und ihrer Chlorderivate entdeckt hat. Die chemischen Eigenschaften, ebenso wie die saure, neutrale oder basische Function der gechlorten Verbindungen sind nämlich im allgemeinen den Eigenschaften des ursprünglichen Körpers vollkommen analog. Die Reactionen und Spaltungen vollziehen sich in der Regel nach denselben Gleichungen. Ja noch mehr, die physikalischen Eigenschaften, wie das Ansehen, die Farbe, Härte, das specifische Gewicht, die Löslichkeit, der Schmelz- und Siedepunkt, die Krystallform stehen in der engsten Beziehung untereinander; in den meisten Fällen ändern sich diese Eigenschaften von der ursprünglichen Wasserstoffverbindung durch die Reihe der Chlorderivate in einer regelmässig fortschreitenden Weise.[1] Diese Analogien, auf die zuerst durch die Arbeiten Laurent's die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt wurde und die durch alle folgenden Arbeiten näher entwickelt und

---

[1] Vgl. die Arbeiten Laurent's über das Naphthalin in den Annales de chimie et de phys., in den Comptes rendus und der Revue scientifique, seit 1832.

bestätigt wurden, sind so bestimmt und auffallend, dass Laurent aus ihnen die Identität der chemischen Wirkung des Chlors und des Wasserstoffs folgern zu können glaubte. Diese Identität gab die Veranlassung zur Ausbildung jener nicht sehr vollkommenen Theorien, die man mit dem Namen der unitären Chemie bezeichnet hat.

Eine solche Erklärung der angeführten Thatsachen ist indessen mit manchen Unzuträglichkeiten verbunden; sie steht mit dem entgegengesetzten elektrochemischen Verhalten des Chlors und des Wasserstoffs im Widerspruch. Alle diese Thatsachen lassen sich jedoch leicht erklären und mit den allgemeinen Principien, welche alle chemischen Erscheinungen beherrschen, und der gewöhnlichen Bedeutung der Kräfte, welche diese Erscheinungen verursachen, in Einklang bringen. Man braucht nur anzunehmen, dass das durch Substitution in eine organische Verbindung eingeführte Chlor eine ähnliche Rolle, wie in den gechlorten Aethern spielt.[1]

Obwol diese von Berzelius[2] heftig bekämpften Ansichten nicht dazu bestimmt scheinen, in der Wissenschaft erhalten zu bleiben, so haben doch die Arbeiten Laurent's und seiner Nachfolger der Substitutionstheorie eine zweckmässige und bestimmte Basis geliefert. Sie haben die eigentliche Bedeutung derselben festgestellt, welche durchaus verschieden von der einfachen Aequivalentbeziehung ist, welche zwischen einer Wasserstoffverbindung und ihren correspondirenden Chlorderivaten vorhanden sein oder fehlen kann. Fast alle Chemiker jener Zeit haben sich mit der Untersuchung der durch Substitution gebildeten Chlorverbindungen beschäftigt. Ich erinnere nur an die classischen Arbeiten von Regnault über das Oel der holländischen Chemiker, über

---

[1] Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 497.
[2] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXXI, 137 (1839); Jahresberichte von Berzelius.

die Chloräther des Alkohols und Holzgeistes[1] und über die Haloidäther[2], die Arbeiten von Dumas über Chloroform und ähnliche Körper[3], über die der Essigsäure so analoge Chloressigsäure[4], die Untersuchungen Malaguti's[5] über die Wirkung des Chlors auf den gewöhnlichen Aether und die Aethersäuren, die Versuche von Cahours[6] über die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele, über die aromatischen Säuren und die vermittels des Phosphorperchlorids bewirkte Ersetzung des Sauerstoffs durch Chlor[7], die Untersuchungen Hofmann's[8] über die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Brom u. s. w., im Anilin, ohne dass der basische Charakter der Substanz verloren geht, die Arbeiten von Melsens, Kolbe und Berthelot über die umgekehrte Substitution des Chlors durch Wasserstoff[9] u. s. w.

Die Arbeiten über das Austreten des Chlors in Form von Chlorwasserstoffsäure (oder eines Alkalichlorids) unter Substitution der Elemente des Wassers verdienen eine besondere Aufmerksamkeit, denn auf sie gründet sich die Synthese des Methylalkohols aus dem Methylchlorid[10], die Synthese der Glycolsäure vermittels der

---

[1] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LVIII, 308 (1835); LXIX, 151 (1838); LXXI, 355 (1839).

[2] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXXI, 377 (1839).

[3] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LVI, 115 (1834).

[4] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXXIII, 75 (1840).

[5] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXX, 338 (1839); 3. Serie, XVI, 5 (1846).

[6] Ann. de chimie et de phys., 3. Serie seit 1840.

[7] Dumas und Peligot, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXII, 14 (1836). — Cahours, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XXIII, 334 (1848).

[8] Annalen der Chemie und Pharmacie, LIII, 1 (1845).

[9] Melsens, Comptes rendus, XIV, 114 (1842) und XXI, 81 (1845). — Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, LIV, 164 (1845). — Berthelot, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, LI, 48 (1857). — Dieselben Annalen, 4. Serie, XX, 474 (1870).

[10] Berthelot, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, LII, 97 (1858).

Monochloressigsäure[1], die Synthese der Aepfelsäure[2] und Weinsäure[3] vermittels der Mono- und Bibrombernsteinsäure, die Synthese der Essigsäure und Glycolsäure vermittels der zwei Acetylenchloride[4] u. s. w.

Gehen wir nun zu denjenigen Verbindungen über, welche andere Elemente als Chlor enthalten. Die Arbeiten über die künstliche Darstellung der schwefelhaltigen Verbindungen bieten ein besonderes Interesse, weil verschiedene von ihnen in der Natur vorkommen, wie z. B. das Knoblauch- und Senföl im Pflanzenreich, das Albumin, das Taurin, das Cystin, die Glycerinschwefelsäure im Thierreich.

Das erste Beispiel dieser Arbeiten findet sich in der Darstellung des Schwefelkohlenstoffs, einer fast unorganischen Verbindung. Die langen Controversen über die Zusammensetzung dieser Substanz, welche zu Anfang des 19. Jahrhunderts geführt wurden, bieten einiges historische Interesse, da sie die Unvollkommenheit der in dieser Zeit angewandten analytischen Methoden bezeugen. Seit jener Zeit hat man schwefelhaltige Verbindungen nach allgemeinern Methoden darzustellen gelernt, wie z. B. das Benzoylsulfid und den Schwefelalkohol oder Mercaptan[5], beides Verbindungen, die für eine grosse Anzahl ähnlicher Körper die Vorbilder geworden sind. Die Wirkung der Schwefelsäure auf die organischen Materien hat ebenfalls zahlreiche geschwefelte Verbindungen geliefert, die sich indessen von den angeführten wesentlich unterscheiden. Das erste Beispiel von Verbindungen dieser Art ist die Aethylschwefelsäure, welche sich durch die Combination von Schwefelsäure mit Alkohol bildet. Andere Verbindungen dieser

---

[1] Hofmann u. Kékulé, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, LIII, 495 (1858).

[2] Kékulé, ebend., LX, 124 (1860).

[3] Perkin u. Duppa, ebend., LX, 127 und 235 (1860).

[4] Berthelot, ebend., 4. Serie (1870).

[5] Zeise, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXVI, 87 (1834).

Art sind die Säure, welche sich durch Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Naphthalin bildet[1], sowie die neutralen Verbindungen, welche sich durch Verbindung derselben Säure mit dem Holzgeist und mit dem Benzol bilden. Durch diese Entdeckungen erkannte man alsbald, dass sich sowol die Schwefelsäure, als ihr Anhydrid mit fast allen organischen Materien, Säuren, Basen, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, verschiedenen neutralen Körpern u. s. w. verbinden kann.

Zur Vervollständigung dieser historischen Notizen über die Einführung der einfachen Körper in die organischen Verbindungen wäre noch eine Besprechung der Bildung derjenigen Verbindungen übrig, welche Stickstoff, Phosphor, Metalle u. s. w. enthalten. Allein die Bildung dieser Verbindungen steht in so engem Zusammenhange mit den verschiedenen von ihnen bewirkten Functionen, dass die Betrachtung derselben zweckmässiger für später verschoben wird. Hier mag nur die Entdeckung der aus den Kohlenwasserstoffen und andern Körpern durch Einwirkung der Salpetersäure abgeleiteten Stickstoffverbindungen erwähnt werden[2]; ebenso die Stickstoffverbindungen des Stärkemehls, der Baumwolle, der Holzfaser und der Zuckerarten, welche durch ihre explodirenden Wirkungen in so hohem Grade die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben.[3]

Nachdem wir gezeigt haben, wie es gelungen ist, das Chlor und verschiedene andere wirksame Elemente in die organischen Verbindungen einzuführen, wollen wir diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne Einiges über die Anwendung der so erhaltenen Körper zur Dar-

---

[1] Faraday, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, XXXIV, 164 (1827).

[2] Mitscherlich, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie. LVII, 85 und 91 (1834). — Laurent, ebend., 2. Serie, LIX, 376 (1835).

[3] Pelouze, Comptes rendus, VII, 713 (1833). — Schönbein, Comptes rendus, XXIII, 678 (1846), sowie die Arbeiten verschiedener Gelehrten, XXIII und XXIV.

stellung neuer Verbindungen bemerkt zu haben. Um uns auf die wichtigste dieser Anwendungen zu beschränken, mag nur bemerkt werden, dass man zwischen zwei Verbindungen eine doppelte Zersetzung hervorrufen kann, indem man in zwei verschiedene Verbindungen unorganische Elemente einführt, welche eine starke Affinität zu einander besitzen. Die beiden unorganischen Elemente vereinigen sich zu einer ebenfalls unorganischen beständigen Verbindung, während die beiden organischen Verbindungen ebenfalls zusammentreten. Diese Methode der doppelten Zersetzungen, welche zuerst von Zeise[1] und Pelouze[2] zur Darstellung der zusammengesetzten Aether angewendet wurde, ist seitdem durch die Entdeckungen von Williamson über die gemischten Aether[3] und von Gerhardt über die Säureanhydride[4] weiter ausgebildet worden. Sie bildet heute eine der fruchtbarsten Methoden der organischen Chemie.

IV.

Dies sind die wichtigsten Erfolge, welche man bisjetzt durch ein umfassendes Studium der Umwandlungen erreicht hat, welche die organischen Materien unter dem Einflusse der chemischen Kräfte und Agentien erleiden. Wir können noch täglich auf diesem Wege neue und unerwartete Resultate erreichen. So fruchtbar indessen auch die Untersuchungen sind, welche sich auf die angeführten Ideen stützen, so erleidet die Anwendung derselben auf die organischen Materien doch in zwei wesentlichen Punkten eine Einschränkung, von denen der eine die beim Experimentiren ange-

---

[1] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LVI, 87 (1834).
[2] Journal de Pharmacie, 2. Serie, XX, 399 (1834).
[3] Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXI, 73 (1853).
[4] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, XXXVII, 311 (1853).

wandten Kräfte, der andere den wesentlich analytischen Charakter der Wirkungen dieser Kräfte betrifft.

Fassen wir zunächst den letztern Punkt ins Auge. Einen organischen Körper verändert man in der Weise, dass man die Menge des Sauerstoffs und des Chlors, die er enthält, vermehrt, die Menge des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs dagegen vermindert, d. h. man sucht stets die Menge der verbrennlichen Elemente zu vermindern und die Verbindung dem Zustande der vollkommen oxydirten binären und unorganischen Verbindungen, wie Wasser und Kohlensäure, zu nähern. Es sind also analytische Umwandlungen, welche die natürlichen Stoffe nach und nach durch Zerlegung vereinfachen. Der umgekehrte Weg dagegen, welcher darin bestehen würde, dass man den Körper desoxydirt, sodass der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt erhöht würde, ist bedeutend schwieriger. Er hat bis in die letzte Zeit nur in vereinzelten Ausnahmefällen Anwendung gefunden.

Der zweite Punkt betrifft die Natur der Kräfte, die man in der organischen Chemie wirken lässt. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass sie fast in allen Fällen auf dem Spiel derselben Affinitäten beruhen, von denen man in der unorganischen Chemie Gebrauch macht. Allein diese Affinitäten müssen gemildert und in ihrer Wirkung eingeschränkt werden, damit sie nicht über das Ziel hinausgehen und die Körper, auf die man sie wirken lässt, oder gar diejenigen, welche man hervorbringen will, zerstören. In dieser Richtung sind seit den Anfängen der organischen Chemie bedeutende Fortschritte gemacht worden. Trotzdem muss man sagen, dass die Methoden, welche man ursprünglich anwandte, um die Umwandlungen der Bestandtheile der organischen Gewebe zu untersuchen, immer noch sehr weit von ihrem Ziel entfernt sind. Diese Processe beruhen nämlich im allgemeinen auf der momentanen Wirkung starker Affinitäten. Sie gestatten allerdings, die flüchtigen Körper und ihre Derivate nach Belieben

umzuformen; allein leichter zersetzbare Stoffe, wie z. B. die Zuckerarten, erleiden durch sie eine zu starke und zu schnelle Zersetzung. Will man auf diese letztern Körper in gemässigter Weise einwirken, so muss man schwächere Affinitäten anwenden und fast ausschliesslich organische Stoffe aufeinander einwirken lassen. Um jedoch auch durch diese weniger kräftigen Affinitäten vollkommene Wirkungen zu erzielen, lässt man die Körper, die man aufeinander wirken lassen will, eine hinreichend lange Zeit in Contact. Diese Bedingungen sind denen nicht unähnlich, unter denen sich die natürlichen Umwandlungen vollziehen. Auf diesen Gedanken beruhen die neuen, durch ihre Einfachheit bemerkenswerthen Methoden. In meiner „Chimie organique fondée sur la synthèse" findet man zahlreiche Anwendungen dieser Methoden, namentlich zur directen Darstellung der neutralen Fettkörper, der Derivate des Mannits, der Saccharide und Glycoside u.s.w.

FÜNFTES KAPITEL.

Chemische Functionen der organischen Verbindungen. Klassifikation.

I.

Die im Vorhergehenden dargestellten Ergebnisse haben zur Aufstellung eines ganzen Systems von gut ausgebildeten Methoden und Processen geführt, vermittels deren man auf eine bestimmte organische Substanz einwirken und sie in einem bestimmten Sinne und nach einem vorher festgestellten Plane zerlegen kann. Diese Zerlegung hat zur Darstellung neuer organischer Verbindungen Veranlassung gegeben. Dieselben sind zum Theil mit bereits bekannten natürlichen Stoffen identisch. Von einem andern Theil ward erst nach ihrer künstlichen Darstellung das natürliche Vorkommen bekannt, die meisten dagegen sind den Organen lebender Wesen vollkommen fremd, und es ist keine Aussicht, sie jemals in der Natur aufzufinden. Dennoch ist ihre Darstellung und Untersuchung von grosser Wichtigkeit; ohne sie würde das Gebäude der Wissenschaft unvollständig geblieben sein. Die natürlichen Körper bilden nämlich einzelne Glieder von ausserordentlich umfangreichen Reihen und eine vollkommene Kenntniss derselben würde ohne das Studium der künstlichen Stoffe fast unmöglich sein. Durch das Studium dieser Körper, sowol der natürlichen als der

künstlichen, hat die organische Chemie im Laufe der letzten vierzig Jahre ihre Methoden, ihre Grundlage und ihre Klassifikationen erhalten. Um dies deutlicher nachzuweisen, wollen wir die Hauptgruppen der organischen Verbindungen kurz überblicken.

Die einfachen und bestimmten Begriffe, welche genügen, um die unorganischen Körper in eine geringe Anzahl von Kategorien, wie die Elemente, Säuren, Oxyde, Basen, Salze u. s. w. einzutheilen, mussten mit neuen mannichfaltigern und subtilern Begriffen verbunden werden, um die Verschiedenheit und fast unbegrenzte Menge der organischen Verbindungen darzustellen. Ein Theil der organischen Körper spielt die Rolle von Säuren, Basen, zusammengesetzten Radicalen, welche den Säuren, Basen und einfachen Radicalen der unorganischen Chemie entsprechen. Andere dagegen haben durchaus nichts Analoges in der unorganischen Chemie und erfüllen eigenthümliche Functionen, welche sich bei keinem kohlenstofffreien Körper wiederfinden. Solche Körper sind die Kohlenwasserstoffe, die Alkohole, die Aether, die Aldehyde, die Zuckerstoffe und die neutralen Fettkörper.

Die letztern Functionen führen uns auf die Klassifikation der organischen Verbindungen und die regelmässigen Reihen, welche sich an die Kohlenwasserstoffe und die Alkohole anschliessen. Schliesslich werden die neuesten Entdeckungen über die Alkohole im engern Sinne, die mehratomigen Alkohole und die Zuckerstoffe Erwähnung finden.

Bei der Beschreibung der Experimente, welche zur Auffindung dieser verschiedenen Kategorien der natürlichen und künstlichen organischen Stoffe geführt haben, wollen wir die ganze Theorie in eine möglichst abstracte und von Hypothesen befreite Form zu bringen suchen, sodass die Beziehung zwischen den bekannten Thatsachen und den aus ihnen gezogenen Schlüssen vollkommen bestimmt und von jedem unwesentlichen Nebengedanken befreit ist. Die in dieser Weise sozu-

sagen auf ihr logisches Gerüst reducirte Wissenschaft gewinnt ausserordentlich an Klarheit und Allgemeinheit.

II.

Säuren.

1. Die saure Natur gewisser organischer Stoffe war viel früher bekannt, als die Chemie auf ihrer gegenwärtigen Grundlage ausgebildet war. Diese Säuren sonderten sich in zwei Kategorien, die einen fanden sich in der Natur, die andern waren Kunstproducte. Bereits im Vorhergehenden ist die Reihe der Entdeckungen im Gebiet der organischen Säuren erwähnt worden. Scheele z. B. entdeckte eine grosse Anzahl derselben.

Zur Zeit, als die Chemie der Gase ihre erste Ausbildung fand, schrieb man die saure Beschaffenheit dieser Körper dem Vorherrschen des Sauerstoffs unter ihren Elementen zu. Diese Ansicht veranlasste die ersten Versuche, durch Oxydation organischer Substanzen neue Säuren darzustellen. So wurde die Zuckersäure entdeckt, die Bergmann durch Oxydation von Zucker, Gummi, Alkohol mittels Salpetersäure erhielt und die nachher von Berthelot durch Oxydation von Seide, Wolle, Leim, Eiweiss u. s. w. dargestellt wurde. Bald wurde in derselben Weise aus dem Milchzucker die Schleimsäure, aus dem Kork die Korksäure, aus dem Kampher die Kamphersäure dargestellt. Alle diese Resultate stimmten, wie oben bereits bemerkt wurde, mit den Ansichten Lavoisier's überein. Auf dieselben Ansichten gestützt, theilten Gay-Lussac und Thénard die organischen Substanzen nach dem relativen Vorherrschen des Sauerstoffs über die verbrennlichen Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff, in neutrale und saure Substanzen ein.

Allein die von Berthollet nachgewiesene Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) liess die Richtigkeit dieser Ansichten schon zweifelhaft

erscheinen. Namentlich waren es aber die aus dem Studium der Fettsäuren gewonnenen Resultate, welche zeigten, wie voreilig jene Ansicht über die Constitution der Säuren gewesen war. Besondere Beachtung verdienen in dieser Hinsicht die Arbeiten Chevreul's, durch welche er die wahre Function der Margarinsäure, Stearinsäure und Oelsäure nachwies. Die Mehrzahl der Chemiker glaubte allerdings anfangs, diesen Körpern wegen ihres hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes den Charakter einer Säure absprechen zu müssen. Die Fettsäuren besitzen indessen trotz ihres geringen Sauerstoffgehaltes alle charakteristischen Eigenschaften der Säuren; sie röthen nicht nur unter gewissen Bedingungen Lackmus, sondern sie bilden mit allen Metalloxyden Salze, sie zersetzen die Carbonate unter Aufbrausen und ihre Salze gehen leicht mit andern Salzen eine doppelte Zersetzung ein. Kurz, es sind ebenso wohlcharakterisirte Säuren als alle andern. Diese Resultate erweiterten in hohem Grade den Gesichtskreis der Chemiker und lehrten, dass der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs von der relativen Menge seiner Elemente abhängt.

Seit dieser Zeit hat sich die Zahl der natürlichen und künstlichen organischen Säuren durch fortgesetzte Untersuchungen bedeutend vergrössert; sie ist heute fast unbegrenzt geworden. Gleichzeitig wandte man auf diese Säuren die Begriffe und Entdeckungen der unorganischen Chemie über mehrbasische Säuren, Säureanhydride, saure Chloride, starke und schwache Säuren u. s. w. an. So wiederholten sich in der Geschichte der organischen Säuren die wesentlichen Züge der Geschichte der unorganischen Säuren, nur in modificirter Weise und mannichfaltigern Formen, wie es durch den abweichenden Charakter und die besondern Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen bedingt wird. Andere Entdeckungen dagegen, wie die der Amide und bis zu einem gewissen Grade die der complexen Säuren und der Säuren mit gemischter Function, hatten ihren

Ursprung auf dem Gebiete der organischen Chemie und wurden aus diesem in die unorganische Chemie übertragen.

Wir wollen diese Arbeiten der Reihe nach einzeln betrachten.

2. Mehrbasische Säuren. — Die Entdeckung der mehrbasischen Säuren verdankt die Wissenschaft bekanntlich Graham. Früher glaubte man, dass das Aequivalent einer Säure durch diejenige Gewichtsmenge dieser Säure bestimmt sei, welche sich mit dem Aequivalent einer beliebigen Basis verbindet. Alle Säuren gehörten in dieser Hinsicht zu ein und derselben Kategorie. Graham[1] zeigte nun, dass die Phosphorsäure mit jeder Basis drei Reihen von Salzen bilden kann, von denen die einen drei Aequivalente der Basis enthalten, die andern zwei Aequivalente der Basis und ein Aequivalent Wasser, die letzten ein Aequivalent der Basis und zwei Aequivalente Wasser. Ueberrascht durch die Regelmässigkeit dieser Verhältnisse und die Beziehungen, in denen sie zu den Salzen stehen, welche durch Calcination der Salze der beiden letzten Reihen entstehen können, betrachtete Graham die Phosphate mit drei Aequivalenten der Basis als die normal constituirten und die Phosphorsäure als eine dreibasische, d. h. als eine solche, die drei Aequivalenten einer gewöhnlichen einbasischen Säure äquivalent ist. Gleichzeitig wies er die Existenz einer zweibasischen, der Pyrophosphorsäure, nach, welche sich eng an die gewöhnliche Phosphorsäure anschliesst.

Alsbald dehnte Liebig diese Begriffe auf die organischen Säuren aus, wurde aber in seinen Ansichten von Berzelius lebhaft bekämpft. Er wandte diese Begriffe namentlich auf die Citronensäure, Mekonsäure und Cyanursäure an.[2] Seitdem bildet die auf die Basicität

---

[1] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LVIII, 88 (1835).
[2] Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXVIII, 5 (1838).

begründete Klassifikation die Grundlage für die Lehre von den Säuren.

Die Theorie der mehrbasischen Säuren kann unabhängig von den Atomen und Aequivalenten, selbst unabhängig von jeder bestimmten Formel in folgender Art durch ganz allgemeine Formeln dargestellt werden.[1]

Es sei a die Formel einer einbasischen Säure und

$$d = a + x - y$$
$$d^1 = a + x^1 - y^1$$

die Formeln ihrer Derivate.

Die Formel einer zweibasischen Säure B ist äquivalent mit $(a + a)$ und liefert Derivate, welche mit $(d + a)$, d. h. mit

$$B + x - y$$

und mit $(d + d^1)$, d. h. mit

$$B + (x - y) + (x^1 - y^1)$$

äquivalent sind. Dies gibt die Derivate von der allgemeinen Formel

$$B + 2x - 2y$$

welche den Derivaten der einbasischen Säuren ähnlich und mit $(2d)$ äquivalent sind.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass von den zweibasischen Säuren in den meisten Fällen durchaus nicht die ganze Reihe der Sauerstoff-, Chlor-, Stickstoff-, Schwefelderivate u. s. w. existirt, welche aus den angeführten Relationen algebraisch abgeleitet werden können, da die geringe Stabilität der organischen Verbindungen die Bildung aller dieser Derivate verhindert. Einerseits enthalten nämlich die einfachsten Säuren zu viel Sauerstoff, andererseits spalten sich die Verbindungen um so leichter und mannichfaltiger, je mehr der Kohlenstoffgehalt ihres Aequivalents zunimmt.

Durch ähnliche Bezeichnungen lassen sich alle möglichen Derivate einer dreibasischen Säure darstellen und vorherbestimmen, indem man die Säure als äqui-

---

[1] Chimie organique fondée sur la synthèse, I, 341 (1860).

valent mit drei innig verbundenen einbasischen Molekülen betrachtet.

3. Säureanhydride. — Die wasserfreien Säuren sind in der unorganischen Chemie etwas so Gewöhnliches, dass die normale Existenz der Säurehydrate fast eine Ausnahme bildet. Ganz anders war es lange Zeit in der organischen Chemie. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist die folgende. Wegen der grossen Veränderlichkeit der organischen Säuren ist es viel schwieriger, ihnen die Elemente des Wassers zu entziehen, sodass man es lange Zeit für unmöglich hielt, die einbasischen wasserfreien Säuren darzustellen. Allein diese Ansicht war unbegründet, denn man hatte schon lange in nahestehenden Gruppen die wasserfreie Bernsteinsäure[1], Kamphersäure[2], Weinsäure[3] und selbst die wasserfreie Milchsäure erhalten.[4] Alle Zweifel wurden indessen gehoben, als es Gerhardt, einer von denjenigen, welche die Existenz der einbasischen wasserfreien Säuren am hartnäckigsten geleugnet hatten, gelang, dieselben nach neuen Methoden darzustellen.[5]

4. Saure Chloride. — Die Entdeckung der einbasischen wasserfreien Säuren steht in der engsten Beziehung mit der Entdeckung einer andern Gruppe von Körpern, deren Geschichte stets mit der Geschichte der Säuren verbunden war. Es sind dies die sauren Chloride. Bekanntlich existiren in der unorganischen Chemie eine ganze Reihe von Chloriden und Oxychloriden, die sich aus der entsprechenden wasserfreien

---

[1] F. d'Arcet, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LVIII, 282 (1835).

[2] Laurent, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXIII, 207 (1836).

[3] Fremy, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXVIII, 372 (1838).

[4] Pelouze, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XIII, 257 (1845).

[5] Gerhardt, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XXXVII, 311 (1853).

Oxysäure durch gänzliche oder theilweise Ersetzung des Sauerstoffs durch eine äquivalente Menge Chlor ableiten. Diese Verbindungen sind fähig, sich unter dem Einfluss des Wassers oder eines Oxyds in zwei verschiedene Verbindungen aufzulösen, nämlich die Oxysäure einerseits und Chlorwasserstoffsäure oder das entsprechende Chlorid andererseits. Solche Verbindungen sind unter anderm Borchlorid, Siliciumchlorid, Chlorchromsäure (Chromoxychlorid), Chlorschwefelsäure, chlorschweflige Säure, Stickstoffoxychlorid u. s. w. Verschiedene ähnliche Verbindungen hat man in der organischen Chemie entdeckt. Sie werden nach ähnlichen Methoden dargestellt wie die Oxychloride von Chrom und Stickstoff. Am längsten bekannt ist das Cyanchlorid; andere hierher gehörige Verbindungen sind das Benzoylchlorid, Acetylchlorid[1] u. s. w. Man erhält diese Körper durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Salze der entsprechenden Oxysäuren. Diese Chloride enthalten zum Theil gleichzeitig Sauerstoff und Chlor, wie die unorganischen Oxychloride, zum Theil nur Chlor, wie die Chloride von Bor und Silicium.

5. Gepaarte Säuren. — Am Anfang des 19. Jahrhunderts waren die Ansichten über die bestimmte Verbindung noch sehr schwankend und man machte kaum einen Unterschied zwischen einem einfachen Gemenge einer Säure und einer organischen Substanz und den bestimmten Säuren, welche durch eine wirklich chemische Verbindung einer einfachern Säure mit einer andern Verbindung entstehen können. Auch könnte die Sprache der Arbeiten dieser Epoche leicht zu Täuschungen Veranlassung geben, wenn nicht das Vorhandensein einer solchen Verwirrung bekannt wäre. Die ersten Untersuchungen, in denen man sich diese Verwirrung

[1] Liebig u. Wöhler (1831). — Cahours, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XXIII, 327 (1848). — Gerhardt, ebend., XXXVII, 294 (1831).

zu beseitigen bestrebte, scheinen die Arbeiten Chevreul's über die Welter'schen Bitter zu sein, welche man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo erhält.[1] Chevreul erkannte, dass diese künstlichen Substanzen Säuren sind, welche detonirende Eigenschaften besitzen und unter gewissen Umständen wieder Salpetersäure bilden können. Sie geben übrigens, und dies ist der wesentliche Punkt, nicht direct Salpetersäure an andere Körper ab, sie wirken mit abgeleiteter Affinität ohne Zersetzung auf Basen ein. Die Elemente der Salpetersäure sind daher zu ihrer Existenz nothwendig. Dies Resultat erschien anfangs überraschend, doch wurde es durch weitere Untersuchungen bestätigt und durch die Arbeiten von Mitscherlich und Laurent über die Nitroderivate des Benzols, Naphthalins und Phenols eingehend begründet.[2]

Die Discussion über die Constitution der gepaarten Säuren erstreckten sich namentlich auf die Verbindungen der Schwefelsäure mit verschiedenen organischen Substanzen, wie mit Alkohol, Holzfaser, den Fettkörpern, dem Indigo, Naphthalin u. s. w. Die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entstehende Aethylschwefelsäure wurde namentlich in eingehender Weise studirt.

Sie wurde im Jahre 1802 von Dabit entdeckt, der sie als eine zwischen der Schwefelsäure und schwefligen Säure stehende Oxydationsstufe des Schwefels hielt[3], ohne die Anwesenheit einer organischen Substanz zu entdecken. Später wurde sie von Sertürner, Vogel und Gay-Lussac untersucht.[4] Die Anwesenheit

---

[1] Es sind dies die Trinitrophenyl- oder Pikrinsäure und die Nitrosalicylsäure. — Chevreul, Annales de chimie, LXXII, 113 (1809).

[2] Mitscherlich, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LVII, 85 (1834).

[3] Annales de chimie, XLIII, 101 (1802).

[4] Sertürner, citirt in Gmelin's Handbuch der Chemie, IV,

von Kohlenstoff und Wasserstoff unter den Elementen dieser Säure konnte diesen Experimentatoren nicht entgehen. Dennoch behielten sie zum Theil die Meinung Dabit's bei. Wegen der Uebereinstimmung der Löslichkeit der Aethylsulfate mit der Löslichkeit der von Gay-Lussac entdeckten Hyposulfate betrachteten die Chemiker anfangs die Aethylschwefelsäure als eine Verbindung der Unterschwefelsäure mit einer organischen Materie. Diese Ansicht, welche sich auf keinen entscheidenden Beweis stützt und von deren Unrichtigkeit man sich durch eine genauere Vergleichung der Aethylschwefelsäure mit den gewöhnlichen Aetherarten hätte überzeugen können, hat sich lange Zeit in einer grossen Menge von Büchern und Abhandlungen erhalten.

Eine durch ihre allgemeine Gültigkeit bemerkenswerthe Thatsache wurde bei der Untersuchung der Aethylsulfate beobachtet. Die Sättigungscapacität der Aethylschwefelsäure ist genau die Hälfte von der Sättigungscapacität der Schwefelsäure, welche sie enthält, indem die andere Hälfte durch die Verbindung mit der organischen Substanz gesättigt ist. Diese letztere ersetzt einen Theil einer gleichwerthigen Basis. Das letztere Resultat stimmt mit der Ansicht überein, welche Faraday über die Natur der Naphthalinsulfosäure[1] ausgesprochen hatte. Dies ist der Ursprung aller Beziehungen, welche man seitdem zwischen der Basicität der gepaarten Säuren und derjenigen der erzeugenden Körper entdeckt hat.[2]

Seitdem ist die Zahl der gepaarten Säuren fast ins Unendliche gewachsen. Manche entstehen durch Ein-

---

721 (4. Aufl., 1848). — Gay-Lussac, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XIII, 78 (1820).

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XXXIV, 164 (1827).

[2] Gerhardt, Précis de Chimie organique, I, 102 (1844). — Strecker, Jahresbericht von Liebig für 1848, S. 609. — Siehe auch meine Chimie organique fondée sur la synthèse, I, 354 (1860).

wirkung zweibasischer Oxysäuren auf Basen und Alkohole und stimmen in ihren Eigenschaften mit den Aethern und Amiden überein und zerfallen leicht durch Wasseraufnahme wieder in die erzeugenden Bestandtheile. Andere entstehen durch Vereinigung der Oxysäuren untereinander[1] oder mit Aldehyden u. s. w.; noch andere entstehen speciell durch die Vereinigung der Schwefelsäure mit den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Säuren u. s. w., kurz mit fast allen organischen Materien.

6. Säuren mit complexer Function. — Der Begriff der Säuren mit complexer Function ergab sich als eine unmittelbare Folgerung aus der Entdeckung der mehratomigen Alkohole. Jeder dieser Alkohole kann mehrere Reactionen eines gewöhnlichen Alkohols hervorbringen und in sich vereinigen und daher mehrere chemische Functionen ausüben.[2] Solche Säuren sind die Alkoholsäuren, die Aethersäuren, Aldehydsäuren u. s. w. Diese Folgerungen aus der allgemeinen Theorie sind experimentell bestätigt worden.[3]

Seit 1859 hat Würtz bei der Milchsäure einen Unterschied zwischen Basicität und Atomicität gemacht. Die Bezeichnung ist etwas dunkel und kann nach meiner Ansicht in einer zweckmässigern Weise durch den Namen Alkoholsäure ersetzt werden.

Die allgemeine Klassifikation der organischen Säuren, wie sie heute üblich ist, ist die Folgerung dieser synthetischen Entdeckungen und Interpretationen.[4]

7. Ungesättigte Säuren und Verbindungen. — Man bezeichnet mit diesem Namen diejenigen Ver-

---

[1] Gerhardt's doppelte Säuren.

[2] Vgl. meine Chimie organique fondée sur la synthèse und meine Leçons sur les principes sucrés, professées devant la Société Chimique en 1862, S. 214—228.

[3] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LIX, 161 (1861) und LXIII, 101 (1861).

[4] Vgl. mein Traité élémentaire de chimie organique, S. 427.

bindungen, welche sich ohne Austritt von Elementen mit Wasserstoff, Chlor, Wasserstoffsäuren u. s. w. verbinden können. Die Theorie derselben schliesst sich an die allgemeinen Begriffe der Sättigung in der organischen Chemie an, die an einer andern Stelle erläutert werden sollen. Es mag hier nur bemerkt werden, dass die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt namentlich durch die Arbeiten Kekulé's über die ungesättigten Säuren, wie die Fumarsäure, Itaconsäure u. s. w. gelenkt wurde.[1]

8. Schwache und starke Säuren. — Die Alkohole sind nicht allein fähig, sich mit Säuren zu verbinden und Aether zu bilden, sowie die mannichfachen Reactionen zu erleiden, die sie von den andern chemischen Functionen unterscheiden, sondern sie verbinden sich auch mit Basen und bilden Alkoholate, Verbindungen, die den Salzen vergleichbar sind, namentlich den Salzen derjenigen Säuren, die man als schwache zu bezeichnen pflegt. Die thermische Untersuchung der Bildung der Alkoholate hat zu einer bestimmtern Definition der schwachen Säuren selbst geführt.[2] Diese Untersuchung zeigt nämlich, dass die durch Vereinigung von Basen mit Alkoholen oder schwachen Säuren entstandenen Salze durch das Wasser, welches sie löst, eine allmähliche Zersetzung erleiden, während die Verbindungen derselben Basen mit starken Säuren durch das Wasser nicht in merklicher Weise zerlegt werden. Man besitzt daher heute ein sicheres Kennzeichen für die starken und schwachen Säuren.

Die organischen Säuren mit complexer Function haben das Eigenthümliche, dass die nach und nach mit ein und derselben Säure verbundenen Aequivalente einer Basis in sehr verschiedener Weise mit derselben

---

[1] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXVIII, 368 (1861); LXV, 117 (1862).

[2] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 4. Serie, XXIX, 289 und 433 (1873).

combinirt sind, eins z. B. entspricht dem eigentlichen sauren Charakter, das andere dem Charakter des Alkohols oder des Aldehyd u. s. w. Diese verschiedenen Aequivalente können aber durch thermische Prüfungen unterschieden werden. Auf diese Weise kommt man zu neuen, der organischen Chemie entlehnten Begriffen, die auf die unorganischen Säuren ausgedehnt werden können.

III.

Amide und Nitroderivate.

Die natürlichen stickstoffhaltigen Verbindungen organischen Ursprungs verlieren ihren Stickstoff nicht unmittelbar, wenn man sie der Wirkung der Alkalien aussetzt. Allein durch den Einfluss eines verlängerten Contacts und namentlich einer hohen Temperatur entweicht im allgemeinen der sämmtliche Stickstoff in Form von Ammoniak. Diese Erscheinungen begründen zwischen den Ammoniaksalzen und den organischen Stickstoffverbindungen eine gewisse Uebereinstimmung, aber auch zugleich gewisse wesentliche Unterschiede. Wenn nämlich diese Verbindungen ihren Stickstoff in Form von Ammoniak verlieren, so verhalten sie sich scheinbar wie die Ammoniaksalze, allein sie unterscheiden sich von denselben, weil sie dies Ammoniak nicht unmittelbar abgeben. Kurz, die Eigenschaften des in die Constitution dieser Stickstoffverbindungen eintretende Ammoniak sind verdeckt, ebenso wie die Eigenschaften der Säuren in den Aethern verdeckt sind.

Diese Erscheinungen waren bereits seit dem letzten Jahrhundert beobachtet, allein sie blieben lange Zeit dunkel und unerklärt, weil keine unorganische Verbindung analoge Eigenschaften zeigte. Indessen lieferten der Harnstoff und die Cyanverbindungen die ersten Beispiele künstlicher Verbindungen, welche derselben Kategorie angehörten. Allein der genaue Zusammenhang und die richtige Erklärung dieser Erscheinungen ward erst durch die Untersuchungen Dumas' über das

Oxamid[1] aufgestellt. Die Hauptresultate dieser wichtigen Untersuchungen sind die folgenden.

1. Das Oxamid ist ein fester und flüchtiger Körper, welchen man durch Destillation von Ammoniumoxalat erhält. Nach seiner Zusammensetzung ist es Ammoniumoxalat, welchem die Elemente des Wassers entzogen sind. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Basen behandelt bildet das Oxamid weder Oxalsäure, noch Ammoniak zurück, es fällt Kalksalze nicht. Es ist also weder ein Ammoniaksalz, noch ein Oxalat. Im Gegentheil, das Oxamid verhält sich dem Anschein nach wie ein Körper ohne charakteristische Affinitäten. Lässt man aber die Wirkung der Basen lange anhalten, namentlich bei der Siedetemperatur, so bindet schliesslich das Oxamid wieder die Elemente des Wassers, die regenerirte Oxalsäure verbindet sich mit der Basis und das Ammoniak wird frei. So kommen die Säure und die Basis wieder zum Vorschein, während sie bis dahin gewissermaassen latent in der Verbindung gewesen waren.

Das Oxamid und das Benzamid, ein anderer, bald nachher dargestellter Körper[2] sind die Typen für eine zahlreiche Klasse organischer Verbindungen geworden, welche gleichzeitig natürliche und künstliche Körper enthält. Jede mit Ammoniak verbundene Säure kann durch Verlust der Elemente des Wassers eins oder mehrere dieser Amide erzeugen. Durch die Entdeckung der Oxaminsäure[3], welche sich durch Erhitzen des sauren Ammoniumoxalats bildet, sowie durch die Entdeckung der Amidsäuren, die durch Einwirkung von Ammoniak auf zweibasische Säurenanhydride[4] entstehen,

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XLIV, 129 (1830).

[2] Liebig und Wöhler, Untersuchungen über das Bittermandelöl (1831).

[3] Balard, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, IV, 93 (1842).

[4] Laurent, Comptes rendus, XVIII, 436 (1844).

sind die Ansichten über die Amide verallgemeinert worden. Die Entdeckung der Nitrile[1] endlich, d. h. der durch Wasserentziehung ihres Sauerstoffs vollkommen beraubten Ammoniaksalze, hat die Grenzen dieser Erscheinungen aufgedeckt und gleichzeitig unerwartete Beziehungen zwischen den Nitrilen und den Cyaniden der Alkoholradicale kennen gelehrt.[2]

2. Basische Amide. — Nicht nur jedes Ammoniaksalz kann in ein Amid verwandelt werden, sondern alle Salze einer wasserstoffhaltigen organischen Basis zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Entdeckung der Anilide[3], welche sich durch Vereinigung von Anilin mit Oxysäuren unter Austritt von Wasser bilden, gab die Veranlassung zu dieser Verallgemeinerung der Theorie der Amide. Man hat selbst die Formonitrile der wasserstoffhaltigen Basen erhalten, welche den Cyaniden der Alkoholradicale isomer sind.[4]

3. Complexe Amide. Die Theorie dieser wasserstoffhaltigen organischen Basen steht in enger Beziehung zur Theorie der Amide. Man hat wirkliche Amide dargestellt, indem man Ammoniak auf die Alkohole und Aldehyde einwirken lässt, wobei stets ein Austritt von Wasser stattfindet. Die so gebildeten Körper besitzen oft sehr ausgeprägte basische Eigenschaften. Die basischen Amide kann man mit Säuren vereinigen und Salze hervorbringen. Indem man sodann diesen Salzen Wasser entzieht, erhält man Amide einer neuen Art, die sich von den primitiven Amiden

---

[1] Benzonitril: Fehling, Annalen der Chemie und Pharmacie, XLIX, 91 (1844). — Valeronitril: Schlieper, ebend., LIX, 1 (1846).

[2] Dumas, Leblanc und Malagati, Comptes rendus, XXV, 442, 474 und 658 (1847). — Franckland und Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXV, 292 (1848).

[3] Gerhardt, Journal de Pharmacie, 3. Serie, IX, 405 (1846); X, 5.

[4] Gautier, Comptes rendus, LXV, 468 und 862 (1867). — Hofmann, ebend. 335, 389.

in derselben Weise ableiten, wie diese vom Ammoniak. Man hat daher verschiedene Klassen von Amiden aufgestellt, die sich durch die gleichzeitige Vereinigung eines Aequivalents Ammoniak mit mehrern verschiedenen Aequivalenten von sauerstoffhaltigen Körpern, Säuren, Alkoholen u. s. w. bilden. Die sind die complexen Amide. Gerhardt hat eine ganze Reihe von allgemeinen Darstellungsarten für dieselben aufgestellt.[1] Schiff hat sich in der letzten Zeit namentlich mit den von Aldehyden abgeleiteten Amiden beschäftigt.[2]

In dieser Weise hat sich die Kategorie der Amide fortwährend erweitert, sodass es heute wahrscheinlich ist, dass sie sämmtliche natürliche Stickstoffverbindungen umfasst, eine Ansicht, deren Richtigkeit nach den letzten Arbeiten Schützenberger's über das Albumin als erwiesen betrachtet werden kann. Ein anderer Umstand erhöht noch das Interesse, welches ihr Studium bietet. Die Amide wurden zuerst in der organischen Chemie entdeckt, allein man kann heute durch die unorganischen Säuren nach denselben allgemeinen Methoden ähnliche Verbindungen darstellen. Es ist dies ein bemerkenswerthes Beispiel der Uebertragung der Ideen aus der organischen Chemie in die unorganische.

Das Ammoniak ist nicht die einzige unorganische Verbindung, welche durch Vereinigung mit organischen Körpern wichtige Derivate erzeugt. Auch die übrigen Stickstoffverbindungen, namentlich die Salpetersäure und die salpetrige Säure erzeugen wichtige Verbindungen. Diese Körper gehören drei Hauptkategorien an, den Aethern, den Nitroderivaten und den Azokörpern.

4. Aether. Man erhält wahre Aether durch Vereinigung eines Alkohols mit einer Sauerstoffsäure des Stickstoffs, z. B. die seit dem letzten Jahrhundert be-

---

[1] Gerhardt und Chiozza, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLVI, 129 (1856).

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLVIII, 330 (1868 und 1864—73).

kannten Salpetrigsäureäther und die Salpetersäureäther[1], oder die Schiessbaumwolle[2] oder Pyroxylin, den Nitromannit, das Nitroglycerin. Diese letztern im Jahre 1846 entdeckten Körper waren zu dieser Zeit der Gegenstand vielfacher Untersuchungen, allein ihre wahre Constitution wurde erst infolge der Entdeckungen über die mehratomigen Alkohole aufgeklärt. Alle diese Körper sind Aether, Wasser und Alkalien zersetzen sie und reproduciren die Säure und den Alkohol, aus welchen sie hervorgegangen sind. Diese Stickstoffäther bilden sich, ebenso wie die übrigen Aether, mit nur geringem Freiwerden von Wärme[3], sodass die fast vollständig erhaltene Energie ihrer Componenten in hohem Grade zur Wirkung kommt, wenn man die innere Verbrennung der Verbindung veranlasst, indem man die Wirkung des Sauerstoffs der Säure auf den Wasserstoff und Kohlenstoff der Basis hervorruft. Aus diesem Umstand erklären sich die explosiven Eigenschaften der Verbindungen dieser Kategorie.

5. Nitroderivate. Die Einwirkung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auf die Kohlenwasserstoffe erzeugt die Nitro- und Nitrosoderivate.[4] Diese oft mit den vorhergehenden Aethern isomeren Verbindungen[5] unterscheiden sich von diesen namentlich durch eine sechs- bis achtmal so grosse Wärmemenge, welche

---

[1] Salpetersäuremethyläther: Dumas und Peligot, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LVIII, 37 (1835). — Salpetersäureäther des gewöhnlichen Alkohols: Milton, ebend., 3. Serie, VIII, 233 (1843).

[2] Schönbein, Comptes rendus, XXIII, 612, 637, 678. — Pelouze, 809 und 892 fg.

[3] Berthelot, Comptes rendus de l'Académie des sciences, LXXIII, 260 (1871).

[4] Mitscherlich, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LVII, 85 und 91 (1834).

[5] Meyer und Stuber, Dérivés nitrés de la série grasse, Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, XVIII, 74; XVII, 354 (1872).

bei ihrer Bildung frei wird.[1] Aus diesem Grunde sind die Nitroverbindungen viel beständiger, als die Stickstoffäther. Immerhin ist die Explosionsfähigkeit der Nitrokörper noch ziemlich beträchtlich, wenn auch eine innere Verbrennung nicht so leicht und nicht unter so heftiger Explosion eintritt, als bei den isomeren Aethern.

6. Azoderivate. Eine dritte Gruppe, die der Azoderivate, entsteht aus der Verbindung der Elemente des Ammoniaks mit den Elementen der Salpetersäure oder der salpetrigen Säure in derselben Verbindung. Diese Körper sind dem salpetrigsauren Ammoniak vergleichbar, sie zersetzen sich ebenso leicht, oft unter Explosion unter Abgabe von Stickstoff durch die innere Reaction des Salpetrigsäurerestes auf den Ammoniakrest, welche sie bilden. Diese Gruppe wurde von Griess zum Gegenstand zahlreicher und eingehender Studien gemacht.[2]

IV.

Organische Basen.

Die Entdeckung der Pflanzenalkaloïde erregte vor sechzig Jahren die allgemeine Aufmerksamkeit in hohem Grade. Die ausserordentlich wirksamen oder giftigen Eigenschaften des Opiums, der Chinarinde, des Saftes der Nieswurz, des Eisenhuts, des Tabacks, des Schierlings, der Ignatiusbohnen und vieler anderer meist in der Medicin angewandter Vegetabilien war seit langer Zeit bekannt. Allein die Natur der nähern Bestandtheile, denen sie diese Eigenschaften verdanken, blieb unbekannt, bis im Jahre 1816 Sertürner die Entdeckung machte, dass man aus dem Opium eine krystallinische Substanz, das Morphin, ausziehen kann, welches ähnliche

---

[1] Berthelot, a. a. O., 262.

[2] Comptes rendus, XLIX, 77 (1859). — Annalen der Chemie und Pharmacie CXVII, 1 (1860); CXIII, 201 (1860); CXXI, 257 (1862); CXXXVII, 39 (1866) u. s. w.

Eigenschaften besitzt, wie das Ammoniak und die unorganischen Alkalien, welches Lackmus bläut und mit den Säuren wohlbestimmte Salze bildet. Dies ist das erste bekannte Alkaloïd. Es besteht aus den vier Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die physiologische Wirkung des Opiums beruht zum grossen Theil auf seinem Gehalt an Morphin. Diese anfangs bestrittene, nachher aber unwiderleglich bestätigte Entdeckung setzte die Chemiker in nicht geringes Erstaunen und lenkte ihre Aufmerksamkeit auf die Ermittelung analoger Körper in einer grossen Anzahl von vegetabilischen Säften. Bald wurden von Pelletier und Caventon die wirksamen und giftigen Bestandtheile der Strychnosarten, von Veratrum album und der Chinarinde isolirt. Dieselben waren sämmtlich ebenfalls kräftige Basen, die sich mit Säuren zu Salzen vereinigten. Alle waren stickstoffhaltige quaternäre Verbindungen.

Nachdem der Weg einmal eröffnet war, wurden die Untersuchungen in grösserm Umfang weitergeführt. Dem Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Chinin und Cinchonin folgten des Aconitin, der wirksame Bestandtheil des Eisenhuts, das Atropin und Solanin, die wirksamen Stoffe der Solaneen, das im Kaffee und Thee enthaltene Caffeïn, das Nicotin im Taback und das Coniin im Schierling. Die beiden letztern Basen sind sauerstofffrei. Man entdeckte noch eine beträchtliche Anzahl ähnlicher Alkaloide, die alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und meist auch Sauerstoff bestehen. Alle diese Alkaloide sättigen die Säuren und bilden Salze, die im allgemeinen krystallisirbar sind und deren Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der Ammoniaksalze übereinstimmt. Die angeführten Haupteigenschaften wurden durch die Analyse dieser Alkaloide und der Bestimmung ihres Aequivalents ermittelt. Diese Untersuchungen wurden anfangs von Dumas und Pelletier, dann von Liebig, Regnault und

einer grossen Anzahl der geschicktesten Chemiker ausgeführt.

Die analytische Untersuchung der Wirkungen, welche die chemischen Agentien auf diese Alkaloïde ausüben, war ebenfalls der Gegenstand zahlreicher Experimente, unter denen namentlich die von Wöhler[1] über das Narkotin, die Arbeiten Anderson's[2], endlich die neuern Resultate über die Zersetzung des Piperins[3], des Atropins, des Cocaïns u. s. w.[4] hervorzuheben sind. Allein diese Untersuchungen bieten ausserordentliche Schwierigkeiten und schreiten nur langsam fort, weshalb die Formeln der meisten Pflanzenalkaloïde noch etwas unsicher sind. Aus diesem Grunde sind auch synthetische Versuche über diese Körper noch nicht gut ausführbar.

Man kam indessen in dieser Beziehung zu allgemeinen Resultaten hinsichtlich der Darstellung der organischen Basen, welche von grossem Interesse sind. Sobald die Existenz der natürlichen organischen Basen bekannt geworden war, machte man alsbald den Versuch, analoge Verbindungen auf künstlichem Wege darzustellen. Unverdorben[5] war der erste, welcher künstliche alkalinische Substanzen beobachtete. Es sind dies flüchtige Basen mit eigenthümlichen Eigenschaften, welche in einem Destillationsproduct thierischer Materien, dem Dippel'schen Oel, enthalten sind. Runge entdeckte bald andere organische Basen im Theeröl. Allein die Basen des Dippel'schen Oels und des Steinkohlentheers wurden anfangs nur in mangelhafter Weise

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, L, 1 (1844).

[2] Ebend. LXXXVI, 179 (1852). — Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLVI, 101 (1856).

[3] Strecker. Annalen der Chemie und Pharmacie, CV, 317 (1858). — Babo und Keller im Jahresbericht von Kopp für 1857, S. 413. — Fittig und Remsen.

[4] Lossen.

[5] 1826.

beschrieben, ohne dass man sie analysirt hatte. Auch war man über die Entstehung derselben im Unklaren, da sie aus einem complicirten - Gemenge schlecht bestimmter Bestandtheile dargestellt worden waren. Ihre Entdeckung blieb daher anfangs auch unbeachtet. Dennoch gelang es im Jahre 1840 Fritzsche, einen Körper, der mit einer der von Unverdorben und Runge dargestellten Basen identisch ist, nämlich das Anilin unter bestimmtern Bedingungen darzustellen. Er erhielt diese Basis, indem er Kali mit einer ihrer Zusammensetzung nach bekannten Substanz, dem Indigo, destillirte. Er bestimmte die Zusammensetzung des Anilins und wies genau nach, in welchem Zusammenhang es mit dem erzeugenden Indigo steht.

Bereits Wöhler hatte den Harnstoff aus Ammoniak und Cyansäure synthetisch dargestellt.[1] Der Harnstoff ist aber eine Substanz, die genau wie die Basen im Stande ist, sich mit Säuren zu vereinigen. Er verdient ein um so grösseres Interesse, als er in freiem Zustand im Harn der Thiere vorkommt. Auf diese wichtige Synthese folgte die Darstellung mehrerer künstlicher Basen[2], welche ebenfalls in Cyanderivaten ihren Ursprung haben.

Die Untersuchungen verschiedener Chemiker über das Senföl, die Arbeiten von Laurent, Fownes, Liebig und Wöhler[3] über die Wirkung des Ammoniaks auf einige Aldehyde vermehrten die Anzahl der künstlichen Basen und brachten sie in immer engere Beziehung zum Ammoniak als dem erzeugenden Körper.

---

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XXXVII, 330 (1828).

[2] Liebig, Annalen der Chemie u. Pharmacie, X, 18 (1834); XXVI, 187 (1838). — Vgl. auch die Entdeckungen von Würtz über die zusammengesetzten Harnstoffe, Comptes rendus, XXXII, 414 (1851).

[3] Laurent, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, I, 306 (1846). Ueber das Amarin. — Fownes, Annalen der Chemie und Pharmacie, IV, 363 (1845). — Liebig und Wöhler, ebend., LXI, 1 (1847).

Es gab indessen keine allgemeine Methode zur Darstellung dieser Körper. Man hatte dieselbe durch sinnreich erdachte, aber nur für specielle Fälle anwendbare Methoden ausgeführt. Alles, was man behaupten konnte, war, dass alle organischen Basen Stickstoff enthalten und dass zu ihrer Bildung die Mitwirkung von freiem oder nascirendem Ammoniak erforderlich war.

Die erste allgemeine Methode zur Darstellung der organischen Basen nach einem bestimmten Gesetz, und zwar mit Hülfe stickstofffreier Verbindungen, namentlich der Kohlenwasserstoffe, wurde im Jahre 1842 von Zinin[1] entdeckt. Sie stützt sich auf die folgenden Thatsachen. Eine grosse Anzahl organischer Substanzen, namentlich die Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe, kann einen Theil des Wasserstoffs gegen die Elemente der Untersalpetersäure austauschen. Hierdurch bilden sich Nitroverbindungen. Unter dem Einflusse nascirenden Wasserstoffs verwandeln sich die in diesen Verbindungen enthaltenen Elemente der Untersalpetersäure in die Elemente des Ammoniaks, eine Reaction, die in der unorganischen Chemie sehr bekannt ist. Die neue aus dieser Metamorphose resultirende Verbindung hat im allgemeinen basische Eigenschaften. So kann z. B. das Benzol zunächst in Nitrobenzol und dann in Anilin übergeführt werden. Ebenso kann Naphthalin in Nitronaphthalin und dieses in Naphthalidin verwandelt werden u. s. w. Aus einem solchen allgemeinen Bildungsvorgang sind deutlich die Beziehungen zu erkennen, welche zwischen dem Ammoniak und den künstlichen Basen existiren, welche sich aus den Kohlenwasserstoffen oder analogen Substanzen ableiten. Nach diesem Verfahren lassen sich eine Menge künstlicher Basen darstellen. Allein keiner von diesen Körpern ist bis jetzt als identisch mit einer natürlichen organischen Basis erkannt worden.

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, XLIV, 283 (1842).

Eine weitere Ausdehnung erfuhr dies Gebiet durch die Untersuchungen Hofmann's über die Möglichkeit der Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Jod und die Elemente der Untersalpetersäure, ohne dass es seinen basischen Charakter verliert, ebenso durch die Untersuchungen desselben Gelehrten über die vermittels des Anilins ausgeführte Darstellung verschiedener basischer Derivate, die sich vom Cyan ableiten und den aus dem Ammoniak abgeleiteten analog sind.

Eine neue Methode zur Darstellung der organischen Basen aus den Alkoholen wurde von Thenard[1] angegeben. Indem er sich bemühte, Phosphorverbindungen darzustellen, die dem Kakodyl, einer arsenhaltigen Verbindung, analog wären, gelang ihm die Darstellung verschiedener neuer eigenthümlicher Basen. Diese Basen unterschieden sich von allen, die man bis dahin erhalten hatte, durch zwei sehr bemerkenswerthe Eigenschaften. Erstens enthalten sie keinen Stickstoff, sondern Phosphor. Noch wichtiger ist der andere Punkt. Diese künstlichen Alkaloïde werden von einem Alkohol, nämlich dem Methylalkohol, gebildet. Man erhält sie nach einem bestimmten Bildungsgesetz und durch Vermittelung von Methylchlorid. Das eine entspricht einer Verbindung von einem Aequivalent Phosphorwasserstoff mit einem Aequivalent Methylalkohol, das andere einer Verbindung von einem Aequivalent Phosphorwasserstoff mit drei Aequivalenten Methylalkohol. Diese unerwarteten Thatsachen, die einfache und bestimmte Methode, welche der Darstellung dieser Alkaloïde zu Grunde liegt, die Aehnlichkeit der Formel und der Condensation, welche zwischen dem Phosphorwasserstoff und dem Ammoniak stattfindet, lassen die Darstellung analoger Körper voraussehen.

Zwei Jahre später machte Würtz diese wichtige Entdeckung, indem er Kali mit Cyansäureäther destillirte, einem Körper, welcher gleichzeitig die nähern Bestand-

---

[1] Comptes rendus, XXI, 144 (1845); XXV, 892 (1847).

theile des Ammoniaks und des Alkohols enthält. Er erkannte die Bildung eines neuen Alkaloids, welches wegen seiner unmittelbaren Beziehungen zu den Alkoholen besonders interessant ist. Indem Würtz in derselben Weise mit den übrigen Alkoholen experimentirte, erhielt er das Methylamin und das Amylamin.[1] Jedem Alkohol entspricht ein eigenthümliches Alkaloid, welches nach derselben allgemeinen Reaction leicht darstellbar ist. Diese Körper sind die Amide der Alkohole. Sie werden in derselben Weise dargestellt, wie die zusammengesetzten Aether, von denen sie sich durch eine innigere Verbindung ihrer Elemente unterscheiden. Diese neuen Basen zeigen nicht nur in ihren Formeln, sondern auch durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak. Diese Basen sind von um so grösserer Bedeutung, als sie bald in vielen Reactionen angetroffen wurden, in denen man früher ihre Anwesenheit nicht erkannt hatte.

Die fruchtbaren Beziehungen, welche durch diese Untersuchungen zwischen den Alkoholen und den organischen Basen nachgewiesen wurden, erhielten bald darauf eine unerwartete Erweiterung, die eine ausserordentliche Bedeutung erhielt, theils weil sie zur Darstellung einer grossen Menge von Körpern führte, theils weil die Constitution der natürlichen organischen Basen durch dieselbe aufgeklärt wurde. Hofmann liess auf die Haloïdäther, mit denen schon Thénard operirt hatte, Ammoniak einwirken und erhielt auf diese Weise die von Würtz dargestellten Basen. Was diese Reaction von der vorhergehenden unterscheidet und was ihr eine ungeahnte Fruchtbarkeit verliehen hat, ist der Umstand, dass sie durch freies Ammoniak hervorgebracht wird. Dieser Umstand gestattet dieselbe Reaction nicht nur mit dem Ammoniak, sondern mit jedem andern analogen Körper, welcher basische Eigenschaften besitzt,

[1] Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XXX, 443 (1849).

zu versuchen. Dies hat Hofmann wirklich ausgeführt. Er liess das Aethylamin, eine Basis, die man durch die Vereinigung von je einem Aequivalent Alkohol und Ammoniak erhält, auf Bromäthyl einwirken und erhielt nach demselben Gesetz eine neue Basis, das Diäthylamin, das Derivat von zwei Aequivalenten Alkohol. Anstatt des Aethylamins kann man jede andere analoge Basis auf Bromäthyl einwirken lassen, wie z. B. Methylamin oder Anilin (Phenylamin). So erhält man neue Basen, welche aus der Verbindung des Ammoniaks nicht mit zwei Aequivalenten desselben Alkohols, sondern zweier verschiedener Alkohole resultiren. Ja noch mehr, wiederholt man die Einwirkung des Diäthylamins auf Bromäthyl, so erhält man Triäthylamin, eine Basis, die sich von drei Aequivalenten Alkohol ableitet. Anstatt des Triäthylamins kann man Basen darstellen, die aus der Vereinigung des Ammoniaks mit zwei oder drei verschiedenen Alkoholen hervorgehen, z. B. Methyläthylamin u. s. w.

Indem man beobachtet, dass sich das Bromäthyl und Jodäthyl mit irgendeiner Basis vereinigen und eine neue Basis erzeugen, welche sich aus der ersten durch Aufnahme der Elemente des Alkohols ableitet, kann man die Frage aufwerfen, ob diese Fähigkeit dieselbe bleibt, wie sehr complicirt auch die angewandte Basis ist, oder ob die Erscheinung eine gewisse Grenze hat, jenseit derselben die Reaction unmöglich wird oder einen andern Charakter annimmt. Das letztere ist der Fall, wie durch die Beobachtungen Hofmann's nachgewiesen ist. Behandelt man nämlich das Jodäthyl mit einer tertiären Basis, z. B. mit Triäthylamin, so findet die Reaction scheinbar nach derselben Formel statt wie die vorhergehenden. Allein, wenn man versucht die erhaltene Verbindung durch Kali zu zersetzen, um eine dem Triäthylamin analoge Basis abzuscheiden, so gelingt das nicht. Das Silberoxyd hat sich wirksamer erwiesen und eine basische Verbindung erzeugt. Allein der neue Körper ist keine flüchtige,

sauerstofffreie Basis, er ist in seinen Eigenschaften vollkommen von den beiden Basen abweichend, welche seiner Darstellung vorausgingen. Die letztere Basis ist sauerstoffhaltig, fest, sehr leicht in Wasser löslich, zerfliesslich, aus der Luft Kohlensäure anziehend, kurz durch seine chemische Energie, durch sein Verhalten zu Säuren und in den meisten seiner Eigenschaften dem Kali vergleichbar. Diese Basis entsteht durch die Verbindung von einem Aequivalent Ammoniak mit vier Aequivalenten Alkohol. Sie bezeichnet die Grenze dieser Art von Verbindungen, welche zusammengesetzte Basen erzeugen.

Nachdem Hofmann diese Reihe von Reactionen und Erscheinungen entdeckt hatte, brachte er sie durch eine scharfsinnige theoretische Betrachtung in ein bestimmtes System. Er verglich die drei ersten Basen mit dem Ammoniak, die vierte mit dem Ammoniumoxyd und zeigte, wie die im Ammoniak und im Ammoniumoxyd enthaltene Wasserstoffmenge die Anzahl der Alkoholäquivalente bestimmt, welche die Bildung dieser vier Klassen von künstlichen Basen bewirken. Diese Menge selbst bestimmt die nothwendigen Grenzen der Verbindung.

Die Entdeckung der mehratomigen Alkohole erweiterte die Theorie und führte sofort Hofmann zur Darstellung der Polyamine [1] und Würtz zur Darstellung der aus dem Aethylenoxyd von verschiedenem Condensationsgrad abgeleiteten Basen. [2] Die Synthese zweier complexer Basen thierischen Ursprungs, des Sarcosin [3] und des Neurin [4], war die Frucht dieser neuen Untersuchungen. Ausserdem sind noch die Arbeiten über

---

[1] Comptes rendus, XLVII—LIV (1859—1852).

[2] Comptes rendus, LIII, 338 (1861).

[3] Volhard, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXIII, 261 (1862).

[4] Baeyer, ebend., CXL, 306 (1866); CXLII, 321 (1867) und namentlich Würtz, Comptes rendus, LXV, 1015 (1867).

die Basen und die andern Verbindungen, welche durch Einwirkung der Aldehyde auf die Basen entstehen[1], hervorzuheben; ebenso die Untersuchungen über die Isomeren des Toluidins[2] und namentlich die Arbeiten Hofmann's über das Rosanilin und die übrigen künstlichen Farbestoffe basischen Charakters, die den Derivaten der Benzolgruppe angehören.[3] Derselbe Forscher hat auch gezeigt, dass sich das Methylanilin und die analogen Basen unter dem Einfluss der Wärme durch eine molekulare Umlagerung in Toluidin, eine Basis von einfacherer Constitution, verwandeln.[4] Diese Erscheinungen erlauben, die der Methylsubstitution von der Theorie vorgeschriebenen Grenzen zu überschreiten, indem sie gleichzeitig den Charakter dieser Substitution verändern.

Die angeführten Resultate umfassen trotz ihres Umfangs bisjetzt noch keine Pflanzenbasis, dennoch ist eine Erweiterung derselben wahrscheinlich. Sie haben bereits zu einem ersten Versuch einer Eintheilung der natürlichen organischen in vier verschiedene Gruppen geführt. Die eigenthümliche Natur dieser Basen kann durch das Experiment bestimmt werden, indem man für jede die Grenze aufsucht, bis zu welcher sie sich mit Jodäthyl verbinden kann.

Dieselben Entdeckungen gaben den Anstoss zur Darstellung von Substanzen ganz anderer Art, deren Betrachtung uns wieder auf unsern Ausgangspunkt zurückführt. Cahour und Hofmann[5] haben mit Phosphor

---

[1] H. Schiff, Annalen der Chemie und Pharmacie, CLX, 93 (1866).

[2] Rosenstiehl, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXVI, 193 (1872).

[3] Comptes rendus, LIV, 428 (1862); LVIII, 1131 (1864) u. s. w.

[4] Journal of the Chemical Society, 2. Serie, IX, 1060 (1871); X, 1021.

[5] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LI, 5 (1857); LXII, 385 (1861).

Basen dargestellt, die denjenigen ähnlich sind, welche von Thénard dargestellt wurden, und die nach denselben allgemeinen Methoden und in Anschluss an dieselben Gesetze der Zusammensetzung erzeugt wurden, wie die Stickstoffbasen. Mit Arsen und Antimon hat man ähnliche Basen dargestellt. Alle diese Körper besitzen gleichzeitig die Eigenschaften der Stickstoffbasen und der zusammengesetzten Metallradicale, von denen im Folgenden die Rede sein soll.

V.

Zusammengesetzte Radicale.

Die Existenz der zusammengesetzten Radicale, d. h. solcher zusammengesetzter Substanzen, die im Stande sind, sich mit dem Sauerstoff, dem Schwefel oder den Metallen in derselben Weise zu verbinden, wie die Elemente selbst, ahnte man seit den Anfängen der modernen Chemie. Der Sauerstoff ward damals als das verbrennende Element par excellence angesehen. Alle übrigen einfachen Körper wurden auf eine Stufe mit den verbrennbaren Radicalen gestellt. Alle Säuren resultirten aus der Vereinigung dieser Radicale mit dem Sauerstoff. Infolge dieser Ansichten erklärte man die sauren Eigenschaften gewisser ternärer, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Pflanzenstoffe, indem man annahm, der Sauerstoff sei nicht in gleicher Weise mit dem Kohlenstoff oder Wasserstoff, sondern mit einem binären oder selbst ternären aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Atomcomplex verbunden. Diese zusammengesetzte Atomgruppe spielte die Rolle eines oxydirbaren und säurebildenden Radicals.

Berzelius[1] nahm diese Ansicht an, bildete sie weiter aus und suchte sie mit der elektrochemischen Theorie zu vereinigen. Später wurde sie von Liebig und vielen

---

[1] Berzelius, Lehrbuch.

andern Chemikern fortgeführt. Liebig definirte sogar die organische Chemie als „die Chemie der zusammengesetzten Radicale.“[1] Man sieht, welches Interesse die zusammengesetzten Radicale in historischer Hinsicht bieten. Welche definitive Bedeutung sie in Zukunft auch erhalten mögen, so kann der Einfluss nicht geleugnet werden, welchen die Arbeiten über diesen Gegenstand auf die Entwickelung der organischen Chemie ausgeübt haben.

Die Geschichte der Wissenschaft führte zur Unterscheidung von zwei Arten von Radicalen, die sich wesentlich durch ihre Eigenschaften und die Rolle, welche sie in der Bildung der allgemeinen Reihen spielen, unterscheiden. Die einen, wie das Cyan und das Kakodyl, sind wahre, isolirbare Radicale und besitzen ähnliche Eigenschaften wie die Elemente. Sie bilden binäre und ternäre Verbindungen, die den entsprechenden Verbindungen der unorganischen Chemie vergleichbar sind. Ihr wesentlicher Charakter ist auch niemals bestritten worden. Die andern Radicale dagegen, wie das Aethyl, Acetyl, Benzoyl u. s. w., besitzen nicht die Eigenschaften wirklich einfacher Körper, sie bilden weder basische Oxyde, noch eigentliche Salze. Daher ist auch ihre Wichtigkeit in der Wissenschaft stets bezweifelt worden, selbst die Bedeutung, welche man ihnen beilegte, hat sich mehrmals geändert.

Beginnen wir mit den allgemein anerkannten zusammengesetzten Radicalen.

Das Cyan bildet das erste und bisjetzt das einzige Beispiel eines zusammengesetzten Radicals, welches in seinem Verhalten mit dem Chlor und den Metalloiden übereinstimmt. Die Kenntniss der wahren Constitution dieses Körpers und seiner Eigenschaften, seiner Fähigkeit, sich ähnlich wie das Chlor mit den Metallen zu Cyaniden, mit Wasserstoff zur Cyanwasserstoffsäure, mit dem Chlor zu Chlorcyan zu verbinden u. s. w., kurz

---

[1] Organische Chemie, I, 1.

die ganze Theorie des Cyans als eines zusammengesetzen Radicals verdankt man Gay-Lussac.[1] Die Cyansäure wurde von Wöhler[2] entdeckt, das Studium der Umwandlungen der Cyanverbindungen[3] rief eine ganze Gruppe von Derivaten hervor, deren Theorie sich zum Theil an die Theorie des Cyans, zum Theil an die der Amide[4] anschliesst.

Während nur ein einziges Beispiel eines den Metalloiden vergleichbaren zusammengesetzten Radicals erwiesen ist, so ist dagegen die Zahl der den Metallen vergleichbaren Elemente seit den letzten Jahren ausserordentlich angewachsen. Alle diese Körper bestehen aus Wasserstoff, Kohlenstoff und einem eigentlichen Metall, welches dem Ganzen die meisten seiner Fundamentaleigenschaften mittheilt.

Das erste zusammengesetzte Radical dieser Art wurde von Bunsen entdeckt. Es ist das Kakodyl. Die Bedingungen, unter denen es zum ersten Mal dargestellt wurde, sowie seine Haupteigenschaften sind folgende.[5] Durch Destillation eines Gemenges von Kaliumacetat mit arseniger Säure hatte man seit langer Zeit eine flüchtige Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft freiwillig entzündet und Arsen unter ihren Elementen enthält. Aus dieser Flüssigkeit stellte Bunsen durch eine entsprechende Behandlung das Kakodyl selbst dar. Das aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsen zusammengesetzte Radical ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und sehr giftig. Durch directe Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor bildet es zwei Oxyde, eine Säure, mehrere Sulfide, mehrere Chloride u. s. w. Das Kakodyloxyd bildet

---

[1] Gay-Lussac, Annales de chimie, XCV, 136 (1815).

[2] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XXVII, 196 (1824).

[3] Vgl. namentlich die Arbeiten Liebig's.

[4] Mein Traité élémentaire de chimie organique, S. 549 (1872).

[5] Annales de chemie et de phys., 3. Serie, VI, 167 (1842); VIII, 356 (1843).

mit Säuren Salze, das Chlorür gibt sein Chlor unmittelbar an Silbernitrat ab. Dasselbe Chlorür wird durch Zink und Zinn unter Regeneration von Kakodyl zersetzt. Alle diese Thatsachen beweisen die Existenz eines metallartigen zusammengesetzten Radicals, welches nach denselben Methoden, wie jene, isolirt werden kann und sich in derselben Weise mit einfachen Körpern verbindet.

Das Kakodyl war zehn Jahre lang die einzige bekannte Verbindung dieser Art. Später hat man indessen eine grosse Anzahl ähnlicher metallischer Radicale dargestellt. Diese Entdeckungen ergeben sich aus den Beziehungen des Kakodyls zu den Alkoholen, welche bereits von Bunsen nachgewiesen worden waren. Das Kakodyl schliesst sich in der That durch seine Zusammensetzung den Derivaten des Methylalkohols an, ein Umstand, welcher zu einer viel allgemeinern Darstellungsart desselben geführt hat. Es genügt, von einem eigentlichen Aether, z. B. Chlorwasserstoffäther oder Jodwasserstoffäther auszugehen und auf diesen Aether ein einfaches verbrennbares Radical einwirken zu lassen. Thénard entdeckte diese Methode (1847), indem er mit der Untersuchung der Phosphorbasen beschäftigt war. Er machte die erste Anwendung derselben, indem er eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung darstellte, in welcher der Phosphor dieselbe Rolle spielte, wie das Arsen im Kakodyl. Dieselbe Methode wurde bald zur Darstellung zusammengesetzter Radicale angewandt, welche ganz andere verbrennbare Körper, nämlich wirkliche Metalle, enthielten. Zink[1], Antimon[2], Arsenik, Zinn, Blei, Quecksilber, Cadmium, Wismuth, Kalium u. s. w., endlich Tellur, Selen[3] und

---

[1] Frankland, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXI, 214 (1849).

[2] Löwig und Schweitzer, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXV, 315 (1850).

[3] Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIV, 69 (1852).

selbst Schwefel[1] wurden auf diese Weise mit organischen Elementen combinirt. So wurde eine Menge zusammengesetzter metallischer Radicale dargestellt, die sich den Metallen ähnlich verhalten und deren Zahl sich noch täglich vermehrt.

Eine ganz besondere Gruppe bilden die Körper, welche durch directe Einwirkung der Alkalimetalle auf gewisse Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen entstehen, und die Verbindungen, welche durch Einwirkung derselben Kohlenwasserstoffe auf metallische Lösungen gebildet werden.[2]

Durch die Arbeiten von Frankland, Baeyer[3] und namentlich von Cahours[4] wurde die Darstellung der Radicale weiter ausgebildet und die Grenzen bestimmt, in welcher die Bildung derselben eingeschlossen sind. Diese Grenzen sind der Sättigung der erzeugenden Metalle durch die einfachen Elemente vergleichbar.

Weiter erinnere ich noch an die gründlichen und systematischen Arbeiten Friedel's über die organischen Derivate des Silicium, verglichen mit denen des Kohlenstoffs[5]; ebenso an die Anwendung des Zinkäthyls, welches von vielen Chemikern bei der synthetischen Darstellung vieler Verbindungen, z. B. die Kohlenwasserstoffe, Acetone, der tertiären Alkohole, der organischen Säuren u. s. w. benutzt wurde.

Neben diesen wirklichen Radicalen haben sich die Chemiker mit der Natur gewisser hypothetischer Radicale, wie Aethyl, Amid, Methyl u. s. w. beschäftigt.

---

[1] Oefelé, Journal of the Chemical Society, 2. Serie, II, 105 (1864). — Dehn, Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. IV, 82 (1865). — Cahours, Comptes rendus, LX, 620 und 1147 (1865).

[2] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, IX, 385 (1866); XII, 155 (1867).

[3] Annalen der Chemie und Pharmacie, CVII, 257 (1858).

[4] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXII, 257 (1861).

[5] Comptes rendus, LVI, 590 (1863); LXIV, 1295 u. 1841 (1867); LXX, 1407 (1870) u. s. w.

Die Auffassung der Radicale dieser Kategorie war anfangs weiter nichts, als eine Variante der Theorie der Aether und der Amide. Nach dieser Auffassung betrachtete man den Alkohol als ein basisches Hydrat, den einfachen Aether als ein Oxyd, die zusammengesetzten Aether als Salze. Die Amide verglich man mit den wasserfreien Säuren. Daher die oft sehr eleganten Bezeichnungen und die zahlreichen durch die Discussion dieser Theorien hervorgerufenen zahlreichen Arbeiten. Allein in Wirklichkeit haben die Eigenschaften der Amide nichts mit den Eigenschaften der Säureanhydride gemein, und wir werden später sehen, dass der Alkohol und die Aether Substanzen sind, für die es in der unorganischen Chemie keine analogen Verbindungen gibt.

Anfangs kannte man keinen Körper, der den Formeln der angeführten Radicale entsprach. Man war daher bie zu einem gewissen Grade berechtigt, die Differenzen zwischen den Thatsachen und der Theorie durch den Mangel der Stabilität der als Radicale angesprochenen Verbindungen zu erklären. Seitdem ist es indessen durch sehr sinnreiche Methoden gelungen, einige derselben wie Aethyl, Methyl u. s. w.[1] darzustellen. Nun zeigte es sich aber, dass diese Verbindungen durchaus nicht die Eigenschaften von Radicalen besitzen, für die man sie gehalten hatte. Zwischen ihnen und sämmtlichen Verbindungen, mit denen sie nach ihren Formeln zusammenzugehören schienen, existirt keine andere Uebereinstimmung, als eben diese Formeln selbst. Allein die vermeintlichen Radicale sind keineswegs die Verbindungen, vermittelst deren man in methodischer Weise alle übrigen darstellen kann. Daher betrachtet heute die Mehrzahl der Chemiker, welche der Radicaltheorie treu geblieben ist, die Körper, um die es sich handelt und die in den Formeln figuriren, als wesentlich verschieden von den

---

[1] Frankland und Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXV, 269 (1848). — Frankland, ebend., LXXI, 171 (1849).

wirklichen Körpern, welche dieselbe Zusammensetzung haben. Ihre Ansicht in dieser Beziehung ist sehr klar in folgenden Worten Gerhardt's ausgesprochen[1]: „Ich verbinde mit dem Wort Radical den Sinn einer gewissen Beziehung, nicht aber den eines isolirbaren oder isolirten Körpers."

Die in den Formeln der Aether und Amide angewandten Radicale wurden, wie man sieht, jetzt nur noch als rein symbolische und imaginäre Wesen betrachtet. Ausserdem wurden diese Ansichten von ihren Urhebern auf die unorganische Chemie selbst übertragen. Ihre Anwendung in diesem Theil der Wissenschaft verdient hier erwähnt zu werden, da sie sehr charakteristisch ist. In consequenter Anwendung dieser Ideen wollte man die einfachen Radicale, wie Schwefel, Stickstoff, Phosphor u. s. w. ähnlich wie in der organischen Chemie durch zusammengesetzte Radicale, wie Sulfuryl, Nitryl, Phosphoryl u. s. w. ersetzen.[2] So waren die Anhänger der Radicaltheorie, die von der Idee der einfachen unorganischen Radicale ausgegangen waren, um sie in verallgemeinerter Form in die organische Chemie zu übertragen, seltsamerweise schliesslich dahin gekommen, selbst in der unorganischen Chemie die wahren einfachen Körper bei der Interpretation dieser Erscheinungen zu unterdrücken. Es ist dies nicht das erste Beispiel in der Geschichte der Wissenschaften, dass ein auf experimentell erwiesene Thatsachen begründetes System die Erscheinungen in einfacherer Weise zu erklären suchte, aber durch eine verhängnissvolle Reihe logischer Deductionen zur Zerstörung seiner eigenen Grundlagen geführt wurde.

Dieser Widerspruch hat in den Ansichten der Chemiker eine neue Wendung hervorgebracht, welche jede Interpretation bis auf die Eigenschaften der als ein-, zwei-, drei- oder vieratomig betrachteten Elemente

---

[1] Traite de chimie organique, IV, 568 (1856).
[2] Gerhardt, Traité de chimie organique, IV, 601 (1852).

zurückführt. Wir werden auf diesen Punkt zurückkommen.

VI.

Alkohole und Aether.

Die künstlichen Substanzen, deren Bildung im Vorhergehenden erörtert worden ist, repräsentiren dieselben allgemeinen Functionen, wie die unorganischen Verbindungen, nämlich die Functionen der Radicale, der Säuren und der Basen. Die Analogie zwischen den organischen Substanzen dieser Art und den entsprechenden unorganischen Substanzen geht noch weiter; sie findet sich selbst in der Art und Weise wieder, nach der sich die Reactionen vollziehen. Alle in Rede stehenden Verbindungen zeigen unmittelbar durch einfache oder resultirende Affinität die charakteristischen Eigenschaften der unorganischen Elemente, welche sie enthalten. Fast alle organischen Säuren bildet man durch Oxydation von Kohlenwasserstoffverbindungen; die Basen theilen die Eigenschaften des Ammoniaks, welches zu ihrer Darstellung dient; ebenso verdanken die zusammengesetzten Metallradicale den erzeugenden Metallen ihre wesentlichsten Eigenschaften. Wie gross auch die Mannichfaltigkeit aller dieser Verbindungen und die Veränderlichkeit ihrer Elemente ist, sie reproduciren nur unter verwickeltern Bedingungen die Haupteigenschaften der Elemente, welche zu ihrer Bildung beitragen.

Anders verhält es sich mit denjenigen Substanzen, zu deren Geschichte wir jetzt übergehen, den Alkoholen, Aethern, Aldehyden, Kohlenwasserstoffen, Zuckerarten, neutralen Fettkörpern u. s. w. Alle diese Körper besitzen besondere, ebenso bestimmte Eigenschaften, wie die vorhergehenden Verbindungen, die indessen ganz anderer Art sind und in den meisten Fällen durchaus keine Analogie mit Verbindungen der unorganischen Chemie zeigen. Einige Einzelheiten über

diesen Punkt werden nicht überflüssig sein. Die Alkohole, die Kohlenwasserstoffe, die Zuckerstoffe sind in einem ganz andern Sinne neutral, als die unorganischen Substanzen. Im allgemeinen zeigen diese Körper ihre Affinitäten gegenüber andern organischen Substanzen nicht durch plötzliche und heftige Wirkungen. Dieser Charakter unterscheidet sie namentlich von fast allen organischen Verbindungen und namentlich den Säuren, Basen und Salzen, Körper, deren gegenseitige Einwirkungen unmittelbar und oft in energischer Weise stattfinden. Indessen können die fraglichen organischen Körper sowol unter sich, als mit Säuren in Verbindung treten. So entstehen die Aether und die neutralen Fettkörper, Verbindungen, die durch die Vereinigung einer Säure mit einem organischen Körper entstehen und in denen die Säure neutralisirt ist. Allein die entstehenden Verbindungen haben durchaus nicht die gewöhnlichen Eigenschaften der Salze im engern Sinne. Diese Verbindungen sind nicht, wie in den meisten Fällen die Salze, plötzlicher Zersetzungen fähig, es gelingt nicht die in denselben enthaltene Säure durch eine andere auszutreiben oder sie ohne weiteres mit einer unorganischen Basis zu vereinigen. Die Aether und die neutralen Fettkörper zeigen nur nach längerer Zeit die Affinitäten der Säuren, welche zu ihrer Bildung beigetragen haben. Die Eigenschaften dieser letztern sind sozusagen latent geworden. Um sie zur Erscheinung zu bringen, ist fast immer der Einfluss der Zeit und besonderer Bedingungen nothwendig. Diese Erscheinungen sind um so auffallender, als die fraglichen organischen Verbindungen durchaus keine absolut höhere Stabilität besitzen, als die unorganischen Verbindungen. Im Gegentheil, die Affinitäten, welche ihre Bestandtheile zusammenhalten, sind weniger energisch; schwache Einwirkungen, wie die des Wassers, sind hinreichend, um sie zu zerlegen. Gerade aus diesem Grunde sind diese Körper leichter als die unorganischen Substanzen für diejenigen chemischen Metamorphosen zugänglich,

welche sich im Innern lebender Wesen vollziehen. Kurz, wir lernen hier eine ganze Reihe neuer Thatsachen kennen, deren eigenthümliche Natur der organischen Chemie einen eigenthümlichen Charakter ertheilt.

Durch das Studium des Alkohols ist die lange Reihe von Entdeckungen eröffnet worden, welche zu diesen wichtigen Resultaten geführt haben. Von den Arabern[1] aus dem Wein ausgezogen und den Alchemisten unter dem Namen *Spiritus ardens* bekannt, erregte der Alkohol zu allen Zeiten die Aufmerksamkeit der Experimentatoren. Das Studium seiner Eigenschaften spielte in den ersten Erklärungen der chemischen Erscheinungen, namentlich den Verbrennungserscheinungen eine grosse Rolle.

Alsbald beobachtete man die Umwandlungen, welche die Säuren erleiden, wenn sie mit Alkohol gemengt werden. Man bemerkte namentlich die Schwächung ihrer Eigenschaften, welche die Folge davon ist. Dies beweist die Anwendung solcher Gemische, die in der Pharmacie unter dem Namen *Spiritus nitri dulcificatus*, *Spiritus salis dulcificatus*, temperirtes Wasser des Basilius Valentinus (16. Jahrhundert), Rabelsches Wasser (17. Jahrhundert), Vitriolelixir u. s. w. bekannt waren. Die Entdeckung der Aether gab in dieser Richtung zu neuen Fortschritten Veranlassung.

Mit dem Wort Aether bezeichnete man ursprünglich eine sehr flüchtige Flüssigkeit von angenehmem und durchdringendem Geruch, welche man durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und Schwefelsäure erhält. Der Aether, der bereits im 16. Jahrhundert bekannt war und von Valerius Cordus unter dem Na-

---

[1] Das Wort Alkohol bedeutete ursprünglich eine auf chemischem oder mechanischem Wege äusserst fein vertheilte Substanz. Eine Substanz alkoholisiren hiess, sie in ein äusserst zartes Pulver verwandeln. Diese Bedeutung stimmt mit der arabischen Etymologie des Wortes Alkohol.

men *Oleum dulce vini* beschrieben wurde, bildete im Lauf des 18. Jahrhunderts den Gegenstand der Untersuchungen einer grossen Anzahl von Chemikern. Anfangs hatte man keine klare Vorstellung über die bestimmten Beziehungen, in denen der Aether mit den Körpern steht, durch deren Zersetzung er entsteht. Indessen bestimmte man in exacter Weise die Bedingungen seiner Bildung aus Alkohol und Schwefelsäure. Ebenso erkannte man, dass andere Säuren, wie z. B. Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure fähig sind, mit dem Weingeist Flüssigkeiten zu bilden, welche die wesentlichen Eigenschaften der Aether besitzen. Nur unterscheiden sich diese neuen Substanzen von dem eigentlichen Aether durch gewisse Eigenschaften, die einem jeden von ihnen eigenthümlich sind.[1]

Diese Verschiedenheiten schrieb man der Gegenwart einer gewissen Menge der Säure zu, welche im entstehenden Aether enthalten sei. Daher die Namen Essigäther, Salzäther, Schwefeläther, von denen die beiden erstern mit unsern heutigen Ansichten übereinstimmen, der dritte dagegen ungenau ist, da der Aether im engern Sinne keins von den Elementen der Säure enthält, welche zu seiner Darstellung dient. Indessen waren die Ansichten dieser Zeit so schwankend und unbestimmt, die ganze Grundlage der Chemie so unvollkommen, dass man bei einer Vergleichung unserer heutigen Ansichten mit den Ansichten jener Epoche sehr vorsichtig sein muss. Oft bezeichnen dieselben Worte nicht mehr dieselben Dinge, indem sich durch den langen Gebrauch die ursprüngliche Bedeutung nach und nach verändert hat. So theilte die in den Aethern enthaltene Säure nach den ältern Ansichten die Eigenschaften der den Aether erzeugenden Säure. Andererseits ward diese Säure aber auch mit der Universalsäure identificirt, deren latente Anwesenheit man in einer Menge von Verbindungen annahm. In Ermange-

---

[1] Macquer, Dictionnaire de chimie, II, 115 (1778).

lung einer bestimmten Idee über die Existenz und die Kennzeichen der bestimmten Grundstoffe betrachtete man in dieser Epoche alle Aether als Varietäten des gewöhnlichen Aethers.

Indessen hatte Scheele[1] bereits bestimmtere Resultate über die Darstellung und Constitution der zusammengesetzten Aether veröffentlicht, als die Ideen über den Salzäther, Essigäther und Salpeteräther durch die Untersuchungen von Thénard[2] und Gehlen eine bestimmte Bedeutung erhielten. Diese drei Aetherarten wurden genau voneinander unterschieden. Die bemerkenswerthen Beziehungen, welche zwischen ihnen und den erzeugenden Säuren stattfinden, wurden von Thénard genau festgestellt.

Nicht ohne Erstaunen machte man die Bemerkung, dass der Salzäther, obwol er durch die Combination der Salzsäure und des Alkohols entsteht, dennoch alle charakteristischen Eigenschaften der Verbindungen der Salzsäure entbehrt. Er fällt weder das Silbernitrat, noch verändert er die Farbe der Lackmustinctur. Um die Salzsäure wieder zum Vorschein kommen zu lassen, muss man den Aether zerstören. So erzeugt z. B. seine Verbrennung eine grosse Menge einer Säure, welche wieder die Eigenschaften besitzt, blaue Lackmustinctur roth zu färben und Silbernitrat zu fällen. Bis zu diesem Moment war die Säure in dem Aether, den sie mit dem Alkohol bildet, verborgen geblieben. Sie war daher in dieser Verbindung in einer ganz andern Weise enthalten, als in den Chloriden, sie war in derselben in einer ähnlichen Weise vorhanden, wie die Elemente des Wassers, der Kohlensäure und des Ammoniaks in den thierischen Substanzen. Ebenso verhält es sich mit dem Essigäther, der vermittels der Essigsäure gebildet ist, in welchem aber diese Säure

---

[1] Sämmtliche Werke, II, 303 (1793).

[2] Mémoires de la Société d'Arcueil (1806, 1809). — Traité de chimie (2. Aufl., 1818), I, 283, 270, 278.

nicht mehr als solche vorhanden ist. Wird dieser Aether mit Kali destillirt, so erzeugt er wieder Essigsäure und Alkohol, die beiden Körper, aus denen er hervorgegangen ist.

Nur der gewöhnliche Aether enthält keine Spur der zu seiner Darstellung verwendeten Schwefelsäure, weshalb die lange Zeit übliche Benennung desselben als Schwefeläther durchaus unzweckmässig ist. Sobald dieser Unterschied constatirt war, musste man für den gewöhnlichen Aether eine besondere Erklärung suchen. Fourcroy und Vauquelin erklärten die Aetherbildung, indem sie annahmen, die Schwefelsäure entziehe dem Alkohol Wasser, womit zugleich der Austritt eines Theils des Kohlenstoffs aus dem Alkohol verbunden sei[1]. In dieselbe Zeit fällt die Entdeckung der Schwefelweinsäure (Aethylschwefelsäure), einer Verbindung des Alkohols mit Schwefelsäure. Diese Säure ist ebenso wie die Chlorwasserstoffsäure in dem entsprechenden Aether verschwunden, indem sie keine ihrer Wirkungen mehr hervorbringt, weder Baryt- noch Bleisalze fällt u. s. w. Ueber die wahre Constitution der Aethylschwefelsäure herrschten indessen lange Zeit Meinungsverschiedenheiten.

Durch die Arbeiten Thénard's über den Salzäther, Salpeteräther, Essigäther u. s. w. wurden nun die allgemeinen Beziehungen zwischen den zusammengesetzten Aethern und den erzeugenden Säuren, sowie der eigenthümliche Charakter der ätherartigen Verbindungen festgestellt. Aus diesen Arbeiten ergab sich eine grosse Menge neuer und sehr wichtiger Ideen, von denen schon einige erwähnt wurden. Wir wollen uns jetzt darauf beschränken, die successive Verallgemeinerung der Bedeutung des Wortes Aether zu verfolgen. Anfangs auf eine einzige bestimmte Verbindung angewendet, bezeichnet es schliesslich eine ganze Kategorie, welche heute eine ungeheuere Menge bestimmter Körper umfasst.

[1] Annales de chimie, XXIII, 203 (1797).

Jede Säure kann sich nämlich mit dem Alkohol verbinden und einen Aether bilden. Unter diesen neuen Verbindungen besitzen die einen noch die Flüchtigkeit und den durchdringenden Geruch des gewöhnlichen Aethers, andere dagegen sind nicht flüchtig, geruchlos und haben nichts mehr von den physikalischen Eigenschaften des gemeinen Aethers. Noch mehr, den Namen Aether hat man ausserdem einer grossen Anzahl von Verbindungen beigelegt, welche die Säuren mit andern, dem Alkohol analogen Verbindungen bilden, wie z. B. mit Holzgeist, Fuselöl, Cetylalkohol u. s. w. So hat sich der Name Aether nach und nach von seiner ursprünglichen Bedeutung entfernt. Er bezeichnete schliesslich Verbindungen, wie Walrath, die sozusagen nichts mehr mit den Körpern gemein haben, welche man ehemals mit jenem Namen bezeichnete. Aehnliche Verallgemeinerungen waren zu allen Zeiten für die chemische Nomenclatur bezeichnend, wie der Ursprung der Worte Salz, Säure, Alkali u. s. w. beweist.

Nachdem die wahre Aethertheorie in ihren Grundzügen aufgestellt war, ging man weiter und bestimmte genauer die Beziehung, welche zwischen dem Alkohol, dem gemeinen Aether und den zusammengesetzten Aethern stattfindet. Gay-Lussac[1] entdeckte durch Vergleichung der Analysen von Saussure und der Dampfdichten von Alkohol, Aether, ölbildendem Gas und vom Chlorwasserstoffäther sehr bemerkenswerthe Beziehungen. Er bemerkte, dass der Alkohol und der Aether als aus Wasser und ölbildendem Gas zusammengesetzt betrachtet werden können. Der Chlorwasserstoffäther stellt sich ebenso als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und ölbildendem Gas nach gleichen Volumen dar.

Diese Beziehungen wurden bald weiter ausgedehnt, und zwar anfangs auf dem Wege der Induction, später durch directe und genaue Versuche. Durch die Ent-

[1] Annales de chimie, XCV, 311 (1815).

deckung des Aethals, des Cetins, sowie der Beziehungen zwischen ihren Verbindungen bestimmt, betrachtete Chevreul[1] alle Aether der Sauerstoffsäuren als Körper, die man sich durch Verbindung von Aethylen mit wasserfreien Säuren und Wasser entstanden denken könne. Hier tritt ein neuer sehr wichtiger Punkt auf, der bis dahin sehr unklar geblieben war. Er betrifft die Rolle, welche das Wasser bei der Bildung der zusammengesetzten Aether spielt. Nämlich bei der Bildung dieser Körper aus Alkohol und einer Säure eliminiren sich die Elemente des Wassers. Umgekehrt ist bei der Zerlegung eines Aethers durch ein Alkali das Wiederauftreten der erzeugenden Körper nothwendigerweise von der Aufnahme der Elemente des Wassers begleitet. Aus diesem Umstand erklärt sich einigermaassen der eigenthümliche Charakter der Aether und das temporäre Verschwinden der Eigenschaften der Säuren, welche in dieselben eintreten. Die Arbeiten Chevreul's über die neutralen Fettkörper und die genauen Versuche, durch welche er nachwies, dass diese Körper unter ähnlichen Bedingungen, wie die zusammengesetzten Aether, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Fettsäuren und Glycerin spaltbar sind, lenkten namentlich die Aufmerksamkeit auf diese neuen Betrachtungen. Das bestimmte Gewichtsverhältniss indessen, welches zwischen den Aethern der Sauerstoffsäuren, den erzeugenden Körpern und dem bei der Verbindung eliminirten Wasser stattfindet, wurde erst durch die Untersuchungen von Dumas und Boullay[2] festgestellt.

Diesen beiden Gelehrten gebührt das Verdienst, die Constitution, das Aequivalent und die Dampfdichte der wichtigsten Aetherarten bestimmt zu haben. Nach ihren Experimenten ist ein zusammengesetzter Aether

---

[1] Considérations sur l'analyse organique, 192 (1824).

[2] Ann. de chimie et de phys., 2. Ser., XXXVI, 297 (1827); XXXVII, 15 (1828).

im allgemeinen durch die Verbindung von einem Aequivalent Alkohol und einem Aequivalent Säure mit Austritt von zwei Aequivalenten Wasser gebildet. Man kann dieselbe Sache in einer andern Weise ausdrücken, indem man sagt, ein zusammengesetzter Aether resultire aus der Vereinigung von zwei gleichen Gasvolumen Alkohol und Säurehydrat unter Austritt eines gleichen Volums Wasserdampf. Das Volum des zusammengesetzten Aethers in Gaszustand ist gleich dem Volum des zur Bildung desselben verbrauchten Alkohols. Aus diesen Resultaten ergibt sich leicht die Folgerung, dass jeder Aether als eine Verbindung von Aethylen mit Säurehydrat oder als eine Verbindung von wasserfreier Säure mit dem gewöhnlichen Aether betrachtet werden kann.

Dumas und Boullay haben von Anfang an diese beiden Auffassungsweisen der Aether angewandt. Dem erstern Gesichtspunkt (Aethylenverbindungen) gaben sie den Vorzug. Sie haben ihn nicht nur auf die Formeln, sondern auch auf die chemischen Eigenschaften der Aether angewandt. „Das Aethylen", sagen sie, „spielt die Rolle einer sehr kräftigen Basis, welche dieselbe Sättigungscapacität besitzt, wie das Ammoniak, und es würde vielleicht die meisten Reactionen desselben zeigen, wenn es in Wasser löslich wäre." Der zweite Gesichtspunkt (Verbindungen des gewöhnlichen Aethers) wurde namentlich von Berzelius und Liebig ausgebildet. Diese doppelte Auffassung entspricht der doppelten Theorie der Ammoniaksalze, die bekanntlich als Verbindungen des Ammoniaks mit dem Säurehydrat oder des Ammoniumoxyds mit der wasserfreien Säure betrachtet werden können.

Einige Jahre nach den Entdeckungen von Dumas und Boullay über die Aethertheorie erfuhr dieselbe eine unerwartete Erweiterung. Die Untersuchungen von Dumas und Peligot[1] zeigten, dass der Holzgeist, eine bei der Destillation des Holzes entstehende flüchtige

---

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LVIII, 5 (1835).

Flüssigkeit, ähnliche Eigenschaften besitzt, wie der Alkohol. Der Holzgeist bildet ebenso zahlreiche zusammengesetzte Aether, welche genau nach denselben Gesetzen gebildet sind und dieselben allgemeinen Eigenschaften besitzen. Die zusammengesetzten Aether des Holzgeistes können als Verbindungen von einem Aequivalent Holzgeist mit einem Aequivalent Säure unter Austritt von zwei Aequivalenten Wasser betrachtet werden. Der Holzgeist kann ebenfalls die Hälfte seines Sauerstoffs in Form von Wasser verlieren und den dem gemeinen Aether entsprechenden Methyläther bilden. Endlich kann er sich oxydiren, zwei Aequivalente Wasserstoff verlieren und dafür zwei Aequivalente Sauerstoff aufnehmen und Ameisensäure erzeugen. Dies ist eine neue Reaction, welche derjenigen entspricht, durch welche der Alkohol Essigsäure erzeugt. Kurz, es existirt zwischen den Verbindungen des Alkohol und denen des Holzgeistes eine vollkommene Uebereinstimmung. Jedem vom Alkohol abgeleiteten Körper entspricht fast immer ein vom Holzgeist abgeleiteter Körper, welcher sich unter fast genau denselben Bedingungen bildet, ähnliche Eigenschaften besitzt, dessen Formel man erhält, indem man von der Formel des entsprechenden Alkoholderivates zwei Aequivalente Kohlenstoff und zwei Aequivalente Wasserstoff abzieht, d. h. genau dieselbe Differenz, welche zwischen der Formel des Alkohols und des Holzgeistes stattfindet. Die Existenz und die Eigenschaften des Holzgeistes gestatten daher, die aus dem Studium des Alkohols abgeleiteten Resultate zu verallgemeinern.

Eine dem Alkohol und Holzgeist analoge Constitution besitzt der Cetylalkohol. Dieser Körper wurde von Chevreul durch Verseifung des Walraths erhalten und von ihm analysirt und charakterisirt.[1] Die Beziehungen, welche zwischen dem Cetylalkohol und dem Alkohol existiren, wurden von Dumas und Peligot vervollstän-

[1] Recherches sur les corps gras, 161, 170, 444 (1823).

digt.[1] Diese Gelehrten haben nachgewiesen, dass der Cetylalkohol bilden kann: 1) zusammengesetzte Aether, indem er sich zu gleichen Aequivalenten mit Säuren unter Austritt zweier Aequivalente Wasser verbindet; 2) einen dem ölbildenden Gas analogen Kohlenwasserstoff von achtfacher Condensation, das Ceten; 3) weiter ist seitdem nachgewiesen, dass der Cetylalkohol durch Austritt von zwei Aequivalenten Wasserstoff und Aufnahme von zwei Aequivalenten Sauerstoff eine der Essigsäure analoge Säure bildet u. s. w. Jedem Derivat des gemeinen Alkohols entspricht im allgemeinen ein durch eine ähnliche Reaction entstandenes Derivat des Cetylalkohols. Die Formel dieses Derivats erhält man durch Addition von 28 Aequivalenten Kohlenstoff und 28 Aequivalenten Wasserstoff zur Formel der Alkoholverbindung. Es ist dies dieselbe Differenz, welche zwischen den Formeln der beiden Alkohole stattfindet.

So ist der Alkohol der Typus für eine ganze Klasse von Verbindungen geworden. Alle diese Verbindungen bezeichnet man heute mit dem Gattungsnamen Alkohole: Gemeiner Alkohol oder Aethylalkohol, Methylalkohol (Holzgeist), Cethylalkohol. Alle besitzen dieselben allgemeinen Eigenschaften und erzeugen analoge Verbindungen. Alles, was vom gewöhnlichen Alkohol und seinen Aethern gesagt worden ist, gilt auch von den übrigen Alkoholen und ihren Aethern. Es genügt, die Verbindungen des gemeinen Alkohols zu kennen, um die Existenz, Formel und Bildungsweise der entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkohole vorauszubestimmen. Diese Verallgemeinerung der Eigenschaften eines Körpers, der so der Typus einer ganzen Klasse geworden ist, ist um so bemerkenswerther, als sie durch die weitern Fortschritte der Wissenschaft immer mehr einen bestimmten und regelmässigen Charakter angenommen hat.

---

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXVII, 5 (1836).

Zu den drei erwähnten Alkoholen kam bald ein neuer, dessen Entdeckung die allgemeine Theorie derselben vollendet hat. Es ist dies der von Cahours in den Rückständen der alkoholischen Gärung entdeckte Amylalkohol.[1] Dieser Alkohol bildet: 1) Zusammengesetze Aether; 2) einen dem ölbildenden Gas entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Amylen; 3) einen einfachen Aether; 4) eine der Essigsäure analoge Säure, die Valeriansäure. Jedem Derivat des gewöhnlichen Alkohols entspricht im allgemeinen ein Derivat des Amylalkohol, dessen Formel man erhält, indem man zu der Formel der Alkoholverbindung sechs Aequivalente Kohlenstoff und sechs Aequivalente Wasserstoff addirt.

VII.

Aldehyde. — Definition der Alkohole.

Während sich so die Zahl der Alkohole vergrösserte, vermehrte sich gleichzeitig die Menge ihrer Derivate von Tag zu Tag. Diese Derivate gehören zum Theil zu den Kategorien der Aether, der Kohlenwasserstoffe, der zusammengesetzten Radicale, der Säuren u. s. w. Körper, von denen bereits in den vorhergehenden Abschnitten die Rede war. Andere dagegen gehören zu neuen Gruppen. Unter diesen letztern bieten das meiste Interesse die Aldehyde.

Ihre Entdeckung knüpft sich an das Studium der Oxydation der Alkohole. Den gewöhnlichen Aldehyd erhielt man durch eine gemässigte Oxydation des Alkohols.[2] Der Aldehyd ist eine ausserordentlich flüchtige Verbindung, die bereits von Döbereiner beobachtet, aber erst von Liebig genauer studirt und dargestellt

---

[1] Cahours, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXX, 81 (1839); LXV, 193 (1840). — Balard, ebend., 3. Serie, XII, 294 (1844).

[2] Alkohol dehydrogenatum.

wurde.[1] Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch einfachen Austritt von zwei Aequivalenten Wasserstoff, ohne dass sich der Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff ändert. Er bildet in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften ein Mittelglied zwischen dem Alkohol und der Essigsäure. Unter dem Einfluss oxydirender Agentien kann er noch zwei Aequivalente Sauerstoff aufnehmen und in Essigsäure übergehen. Aus diesen Resultaten sieht man, dass sich die Oxydation des Alkohols in zwei Phasen vollzieht. Im ersten Moment verliert er Wasserstoff, ohne etwas aufzunehmen, im zweiten Moment nimmt er Sauerstoff auf, ohne weitern Wasserstoff zu verlieren.

Der Aldehyd ist keineswegs eine isolirt stehende Verbindung, sondern jedem der oben angeführten Alkohole entspricht im allgemeinen ein Aldehyd. Die Zahl der augenblicklich bekannten Aldehyde ist sogar grösser als die der Alkohole. Man hat eine grosse Menge natürlicher Verbindungen entdeckt, welche die Haupteigenschaften der Aldehyde besitzen, namentlich die Fähigkeit, sich durch einfache Aufnahme von zwei Aequivalenten Sauerstoff in Säuren zu verwandeln. Die Mehrzahl der sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele spielt die Rolle von Aldehyden. Die Umwandlungen eines dieser natürlichen Aldehyde, des Bittermandelöls, sind bereits erwähnt worden. Sie haben für das Studium einer grossen Menge anderer als Vorbild gedient.[2] Ausserdem gehören hierher das Zimmtöl oder Zimmtsäurealdehyd[3], das Spiräaöl oder Salicylsäurealdehyd[4],

---

[1] Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LIX, 289 (1835).

[2] Liebig und Wöhler, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LI, 273 (1831).

[3] Dumas und Peligot, Annales de chemie et de physique, 2. Serie, LVII, 305 (1834).

[4] Piria, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXIX, 281 (1838).

das Kümmelöl oder Cuminaldehyd[1], der Anisaldehyd[2] und der Kampher.[3]

Die angeführten Thatsachen zeigen, von welcher Bedeutung die Entdeckung, Untersuchung und Synthese der Alkohole ist, wie zahlreich und mannichfaltig die Reihe ihrer Derivate ist. Diese Bedeutung der Alkohole ist sehr treffend in folgenden Worten ausgesprochen: „Einen Körper, wie Alkohol, entdecken oder charakterisiren, heisst, die organische Chemie mit einer Reihe analoger Producte bereichern, wie sie in der unorganischen Chemie die Entdeckung eines neuen Metalls repräsentirt."[4] Fügen wir noch hinzu, dass die Entdeckung eines wohlcharakterisirten Aethers, der keiner bekannten Reihe angehört, denselben Werth hat als die Entdeckung eines Alkohols, da nichts leichter ist, als einen Aether in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln.

In der fortschreitenden Entwickelung der Wissenschaften bleiben die Grundbegriffe fast immer in der ersten Zeit nach ihrer Entdeckung etwas dunkel. Der Begriff der Alkohole ist diesem allgemeinen Gesetz nicht entgangen. Die Ansichten über die wahre Natur der Alkohole und den wirklichen Charakter der Verbindungen, welche dieser Kategorie zugewiesen werden müssen, waren anfangs sehr unbestimmt. Längere Zeit wollte man die Definition der Alkohole aus der Menge des Sauerstoffs, welchen sie enthalten, herleiten. Allein diese Definition musste man fallen lassen, weil sie dazu führte, ganz abweichende Verbindungen als Alkohole zu betrachten, wie die Acetone und den Kampher,

---

[1] Cahours und Gerhardt, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, I, 60 (1841).

[2] Cahours, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XIV, 484 (1845).

[3] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LVI, 96 (1858).

[4] Dumas und Stas, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXXV, 114 (1839).

deren Function sich mehr den Aldehyden nähert, wie die isolirt stehende, bald als Phenylsäure, bald als Phenylalkohol bezeichnete Verbindung, wie endlich der Indigo. Man hat auch vorgeschlagen, die Alkohole durch die bestimmte Beziehung zu charakterisiren, welche zwischen dem Alkohol und der Essigsäure besteht. Allein dieselbe Beziehung findet auch bei Körpern statt, welche durchaus keine Alkohole sind. Heute haben die Ansichten durch eine lange Reihe von Discussionen und Entdeckungen eine bestimmte Gestalt angenommen. Die einzige strenge und allgemeine Definition der Alkohole, welche man geben kann, ist die, welche sich aus ihrer Fundamentaleigenschaft ergibt, nämlich aus ihrer Eigenschaft, Aether zu bilden.

VIII.

Homologe Reihen. — Verschiedene Klassifikationsversuche.

Während so die Ansichten schwankten, wie es in der Regel bei lebhafter Entwickelung der wissenschaftlichen Theorien zu geschehen pflegt, begründeten die Chemiker eine ganz andere sehr allgemeine Beziehung, welche zwischen den verschiedenen organischen Verbindungen und namentlich den Alkoholen stattfindet, die sogenannte Homologie. Der Ursprung derselben ist folgender.[1]

Durch die Entdeckung des Amylalkohols erkannte man in ihrer ganzen Bedeutung einen sehr bemerkenswerthen und bereits vermutheten Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Alkohole, der Säuren und der Kohlenwasserstoffe, die sie erzeugen können. Vergleicht man die Zusammensetzung der vier Alkohole:

---

[1] In diesem Kapitel ist die Aequivalentbezeichnung angewandt worden, wie sie im Jahre 1840 üblich war, da sich so der historische Zusammenhang der Ideen und Arbeiten der Chemiker in jener Zeit in exacterer Weise darstellt.

Methylalkohol	$C_2\ H_4\ O_2$
Aethylalkohol	$C_4\ H_6\ O_4$
Amylalkohol......	$C_{10}\ H_{12}\ O_2$
Cetylalkohol......	$C_{32}\ H_{34}\ O_4$

die der Kohlenwasserstoffe:

Aethylen	$C_4\ H_4$
Amylen	$C_{10}\ H_{10}$
Ceten	$C_{32}\ H_{32}$

und die der correspondirenden Säuren:

Ameisensäure	$C_2\ H_2\ O_4$
Essigsäure	$C_4\ H_4\ O_4$
Valeriansäure	$C_{10}\ H_{10}\ O_4$
Palmitinsäure	$C_{32}\ H_{32}\ O_4$

so bemerkt man leicht, dass die Formeln der verschiedenen, durch eine gemeinsame chemische Function charakterisirten Verbindungen sich nur durch ein gewisses Vielfaches der constanten Zahl $C_2\ H_2$ unterscheiden. Nun kannte man zur Zeit der Entdeckung des Amylalkohols bereits eine grosse Anzahl von Säuren, die mit vollem Recht in die letzte der angeführten Reihen eingefügt werden konnten, ohne dass sie sich von einem bekannten Alkohol ableiteten. Ihre chemischen Eigenschaften sind analog, ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Aequivalent ändern sich in progressiver Weise, ihre Zusammensetzung endlich unterscheidet sich von den Säuren jener Reihe nur durch ein gewisses Vielfaches derselben constanten Zahl, $C_2\ H_2$.

Daher konnten die

Buttersäure	$C_8\ H_8\ O_4$
Capronsäure......	$C_{12}\ H_{12}\ O_4$
Oenanthylsäure ...	$C_{14}\ H_{14}\ O_4$
Caprinsäure	$C_{20}\ H_{20}\ O_4$
Cocinsäure	$C_{26}\ H_{26}\ O_4$
Myristinsäure	$C_{28}\ H_{28}\ O_4$
Margarinsäure	$C_{34}\ H_{34}\ O_4$
Stearinsäure......	$C_{36}\ H_{36}\ O_4$

mit vollem Recht mit der

Ameisensäure	$C_2\ H_2\ O_4$
Essigsäure	$C_4\ H_4\ O_4$

Valeriansäure .... $C_{10}\,H_{10}\,O_4$
Palmitinsäure .... $C_{32}\,H_{32}\,O_4$

zusammengestellt werden. Sie bilden die Reihe der Fettsäuren.

Diese Regelmässigkeit in der Constitution dieser Säuren ergab sich zu deutlich aus den Thatsachen selbst, als dass sie hätte unbemerkt bleiben können. War aber die Zusammengehörigkeit aller dieser Säuren anerkannt, so musste man mit Dumas weiter folgern:

1. Es existirt für jede von ihnen ein correspondirender Alkohol, ein Aether und ein Kohlenwasserstoff.

2. Ebenso gibt es für jede Säure einen zugehörigen Aldehyd und ein Aceton.

3. Wie man durch oxydirende Agentien die Ameisensäure in Essigsäure verwandeln kann, so darf man auch erwarten, dass durch Behandlung der Margarinsäure die Darstellung einiger der Säuren gelingt, die ein niedrigeres Aequivalent besitzen.[1]

Die letztere Schlussfolgerung ergab sich schon in einer unzweifelhaften Weise aus den Untersuchungen Laurent's über die Oxydation der Oelsäure.[2] Wir haben in der That bereits gesehen, wie eine Fettsäure unter der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure nach und nach die zahlreichen Glieder von zwei Säurereihen liefert, nämlich:

1. Flüchtige Säuren, wie

Caprinsäure ...... $C_{20}\,H_{20}\,O_4$
Caprylsäure ...... $C_{16}\,H_{16}\,O_4$
Oenanthylsäure ... $C_{14}\,H_{14}\,O_4$
Capronsäure ..... $C_{12}\,H_{12}\,O_4$
Valeriansäure .... $C_{10}\,H_{10}\,O_4$
Buttersäure ...... $C_8\,H_8\,O_4$
Propionsäure ..... $C_6\,H_6\,O_4$
Essigsäure .... $C_4\,H_4\,O_4$

---

[1] Traité de chimie par Dumas, VI, 577 (1843). — Vgl. auch Dumas und Stas, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXXIII, 165, 166 (1840).

[2] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXVI, 175 (1837).

sämmtlich Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung der Stearinsäure analog sind und sämmtlich Verbindungen von vier Aequivalenten Sauerstoff mit ein und demselben mehr oder weniger condensirten Kohlenwasserstoff vorstellen.

2. Feste Säuren, wie

Suberinsäure	$C_{16} H_{16} O_8$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Bernsteinsäure....	$C_8 H_6 O_8$
Oxalsäure........	$C_4 H_2 O_8$

sämmtlich Körper, welche weniger Wasserstoff und mehr Sauerstoff enthalten, als die entsprechenden flüchtigen Säuren. Es sind dies offenbar Reihen derselben Art, wie diejenigen, welche sich von den Alkoholen ableiten.

Dies ist noch nicht alles. In andern Untersuchungen hat man eine Reihe von correspondirenden Kohlenwasserstoffen beobachtet, die sich an die Alkohole anschliessen. Im Vorhergehenden ist bereits darauf hingewiesen worden, wie die Fettsäuren durch Destillation mit einer Alkoholbasis die folgenden Kohlenwasserstoffe liefern:

Caprylen	$C_{16} H_{16}$
Oenanthylen	$C_{14} H_{14}$
Amylen	$C_{10} H_{10}$
Butylen.....	$C_8 H_8$
Propylen....	$C_6 H_6$
Aethylen....	$C_4 H_4$.

Die Zusammenstellung aller dieser Resultate, nebst denjenigen, welche das Studium der Alkohole liefert, veranlasste die Chemiker, eine Menge organischer Verbindungen in gewisse Reihen zu gruppiren, die nach einem bestimmten regelmässigen Gesetz gebildet sind. Dem gewöhnlichen Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, entspricht eine ganze Reihe von Alkoholen, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $C_{2n} H_{2n+2} O_2$ dargestellt wird und deren physikalische und chemische Eigenschaften theils ähnlich sind, theils mit dem Aequivalent

sich in regelmässig progressiver Weise ändern. Der Methylalkohol, der gewöhnliche Alkohol, der Amylalkohol und der Cetylalkohol sind die ersten bekannten Glieder dieser Reihe. Ihre Entdeckung hat seitdem die Entdeckung einer grossen Anzahl analoger Alkohole nach sich gezogen. Ebenso entspricht dem ölbildenden Gas, $C_4 H_4$ eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2n}$, welche analoge Eigenschaften haben und dieselbe Zusammensetzung mit verschiedener Condensation besitzen. In ähnlicher Weise schliesst sich an die Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, die Reihe der Säuren $C_{2n} H_{2n} O_4$ an, welche mit der Ameisensäure beginnt und mit den Fettsäuren im engern Sinne abschliesst u. s. w. Mit der Oxalsäure, $C_4 H_2 O_8$, gehören die Säuren von der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2n-2} O_8$, mit dem gewöhnlichen Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, die Aldehyde der Formel $C_{2n} H_{2n} O_2$ zu einer Reihe zusammen u. s. w. Nach diesen Resultaten erscheinen alle Körper derselben Reihe als Varianten eines und desselben allgemeinen Grundtypus. Sobald nur eine gewisse Anzahl von Gliedern einer Reihe bekannt sind, lassen sich die wesentlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften, selbst die Bedingungen ihrer Bildung im voraus bestimmen. In der That bestehen zwischen den angeführten Reihen der Alkohole, Säuren und Kohlenwasserstoffe engere Beziehungen als die blosse Uebereinstimmung der Formeln. Denn, wie bereits bemerkt wurde, kann ein Alkohol den Kohlenwasserstoff, den Aldehyd und die Säuren erzeugen, welche dieselbe Menge Kohlenstoff enthalten.

Bevor wir jedoch in der Darstellung der Geschichte der Wissenschaft weiter fortschreiten, müssen wir auf die Versuche zurückkommen, weche zu verschiedenen Zeiten gemacht worden sind, um die Gesammtheit der organischen Verbindungen zu klassificiren.

Bereits Lavoisier[1] betrachtete die Kohlenwasserstoffe

---

[1] Traité de chimie, I, 123, 124 (1793).

als die verbrennbaren Radicale und die sauerstoffhaltigen Verbindungen als ihre Oxyde. Die Einfachheit der Zusammensetzung, welche den Kohlenwasserstoffen eigen ist, bezeichnete sie allerdings ganz ungezwungen als die vermuthliche Quelle der übrigen Verbindungen. Infolge der Untersuchungen Faraday's über die Kohlenwasserstoffe und die Entdeckungen über die Aether richtete sich die Aufmerksamkeit ganz besonders auf diese Ideen. Als Beispiel der sonderbaren Ideen, welche vor dreissig Jahren herrschten, mag nur der Versuch von Hermann erwähnt werden.[1] Im Jahre 1830 versuchte dieser Gelehrte die organischen Verbindungen in der Weise zu klassificiren, dass er sie als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe theils mit der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd, theils mit dem Wasser und dem Wasserstoffsuperoxyd, theils endlich mit dem Ammoniak und der salpetrigen Säure und Salpetersäure betrachtete. Die chemischen Kenntnisse waren indessen damals noch zu unvollkommen, als dass sich die systematische Anwendung solcher Ideen auf die Gesammtheit der organischen Verbindungen hätte durchführen lassen. Ausserdem haben wir gesehen, welche Rolle Dumas und Peligot den Kohlenwasserstoffen in der Theorie der Aether zuertheilt haben. Auch die von Liebig bei der Erklärung derselben Erscheinungen angenommenen Radicale sind ebenfalls Kohlenwasserstoffe.

Im Jahre 1836[2] machte Laurent infolge seiner Arbeiten über das Naphthalin einen neuen Versuch, alle organischen Verbindungen um die Kohlenwasserstoffe zu gruppiren. Nach den von ihm aufgestellten Gesichtspunkten sind diese Körper Typen oder Stammkerne. Indem sie Wasserstoff mit oder ohne Substitution dieses Elements durch Chlor, Sauerstoff u. s. w. verlieren, erzeugen sie die übrigen organischen Verbindungen. Die

---

[1] Jahresbericht von Berzelius für 1830, S. 210.

[2] Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXI, 125 (1836).

Zusammenstellung der Derivate eines und desselben Kohlenwasserstoffs, sowie die Angabe der Beziehungen, welche sie in ihren Formeln und ihren Functionen bieten können, wurden von Laurent durch ausführliche Entwickelungen erörtert. Im Grunde beruht diese ganze Theorie auf der successiven Elimination des in der Fundamentalverbindung enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs. Nach Laurent „lässt der Chemiker durch seine Mittel die Kohlenwasserstoffverbindungen gegen immer einfachere und einfachere Verbindungen convergiren, indem er den umgekehrten Gang befolgt, als die vegetabilische Natur.“ Die Klassifikation, welche er vorschlägt, passt sehr gut für die Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsproducte, d. h. für die Körper, deren Studium zur Aufstellung dieser Klassifikation gedient hat. In dieser Hinsicht enthält sie die ersten Keime der Theorie der Homologen, und hierdurch ist sie von grossem Nutzen gewesen. Dagegen genügt ein Blick auf die Anwendungen, welche Laurent von derselben auf den Mannit, den Rohrzucker und die festen natürlichen Verbindungen macht, um zu erkennen, wie unfruchtbar die zu Grunde liegenden Ideen ausserhalb des Gebietes der flüchtigen Verbindungen sind, auf die sie sich gründen.

Allein infolge der neuen Entdeckungen, welche schnell aufeinander folgten, erfuhren die Theorien Laurent's alsbald eine Umformung und erhielten einen bestimmtern und allgemeinern Ausdruck. Die Studien über die Alkohole gaben den Ideen ihre definitive Richtung und stellten die Beziehungen fest, welche zwischen diesen Alkoholen und den übrigen flüchtigen Verbindungen, namentlich zwischen den Alkoholen und den Kohlenwasserstoffen stattfinden.

In der überraschenden Einfachheit dieser oben näher auseinandergesetzten Beziehungen glaubte Gerhardt die Möglichkeit zu erkennen, alle Erscheinungen auf dieselben zurückführen zu können. Er machte sie zur Grundlage seiner Klassifikation der organischen Ver-

bindungen.[1] In dem von ihm im Jahre 1845 veröffentlichten Werke wird jede bestimmte Verbindung der Typus gewisser Reihen von homologen Verbindungen, deren Formeln sich vom Anfangsglied nur durch die 1, 2, 3 . . . n mal wiederholte Zahl $C_2 H_2$ unterscheiden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften aller dieser Körper können aus den Eigenschaften des ersten Gliedes nach denselben regelmässigen Gesetzen abgeleitet werden, welche alle Alkohole und alle Säuren mit einem beliebigen Glied der Gruppe verbinden. Eine solche Klassifikation der organischen Verbindungen beruht ursprünglich auf einem gewissen Verhältniss zwischen ihrem Kohlenstoff und Wasserstoff. Man kann sie leicht auf das Studium gewisser fundamentaler Kohlenwasserstoffe zurückführen. In den wichtigsten ist der Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichen Aequivalenten enthalten, in den andern ist der Kohlenstoff im allgemeinen überwiegend. Allein man findet zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern dieselbe constante Differenz der Zusammensetzung, die immer durch einen, dem ölbildenden Gas äquivalenten Kohlenwasserstoff ausgedrückt wird. Dies Verhalten zeigen zum Beispiel die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, ebenso die der Oxalsäure homologen Säuren. Die Verbindungen, welche in ihrem Aequivalent dieselbe Menge Kohlenstoff in Verbindung mit einer variabeln Menge Wasserstoff enthalten, sind in dieser Klassifikation enger miteinander verbunden, als die Verbindungen, welche nicht dieselbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten. Es scheint in der That, als genügte es, den Wasserstoff eines Körpers nach und nach zu verbrennen, ohne den Kohlenstoff anzugreifen, um von denjenigen Verbindungen, in welchen die beiden Elemente in gleichen Aequivalenten enthalten sind, zu denjenigen überzugehen, in welchen der Kohlenstoff vorherrscht, sodann zu solchen, in denen der Sauerstoff immer mehr

[1] Précis de chimie organique par Ch. Gerhardt (1844—45).

überwiegt. Auf diese Weise geht man z. B. vom Alkohol $C_4 H_6 O_2$ zum Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, dann zur Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$ und endlich zur Oxalsäure, $C_4 H_2 O_8$, über. Der Wasserstoff nimmt nach und nach ab, der Sauerstoff nimmt zu, während die Menge des Kohlenstoffs unverändert bleibt. Indem man den Kohlenstoff selbst verbrennt, steigt man zu niedrigern Homologen herab. Man sieht deutlich, wie die auf die homologen Reihen begründete Klassifikation die Körper gewissermaassen in einer Verbrennungsscala aufstellt, sodass, wenn die höhern Glieder gegeben sind, man hoffen darf, nach und nach alle Körper darzustellen, welche weniger reich an Wasserstoff und Sauerstoff sind.

Gleichzeitig bemerkt man, in welchem Verhältniss die Ideen Gerhardt's zu der Theorie Laurent's stehen. Auch Gerhardt hatte in ganz ähnlicher Weise, wie Laurent, seine Klassifikation mit den folgenden, bereits in der Einleitung angeführten Worten charakterisirt: „Die Thätigkeit des Chemikers ist das grade Gegentheil von der Thätigkeit der Natur, er verbrennt, zerstört, analysirt. Die Lebenskraft allein wirkt synthetisch, sie richtet das von den chemischen Kräften zerstörte Gebäude wieder auf. Hieraus folgt, dass eine gute Klassifikation nur auf die Zersetzungsproducte der Körper begründet werden kann.“[1]

Er entwickelte die Vortheile dieser Klassifikation, indem er darauf aufmerksam machte, dass sie die Körper in Gruppen vereinigt, „die unter sich in einem solchen Zusammenhang stehen, dass man mit Hülfe der Zusammensetzung, der chemischen Functionen und Metamorphosen eines einzigen Individuums einer solchen Gruppe die chemischen Functionen und Metamorphosen eines jeden andern Individuums derselben Gruppe im voraus bestimmen kann. Sie hat den Vortheil, dass sie unmittelbar die Lücken bezeichnet, die noch aus-

---

[1] Gerhardt, Comptes rendus de l'Académie des sciences, XV, 498 (1842).

zufallen sind und jedem Körper, der noch entdeckt werden kann, im voraus seinen Platz anweist. Sie bestimmt selbst die Beschaffenheit desselben voraus, sobald man nur für einige Substanzen derselben homologen Reihe die eigenthümlichen Reactionen kennt.

Die Vortheile, welche Gerhardt seiner Klassifikation zuschrieb, sind zum grössten Theil durch die Anwendungen derselben bestätigt worden. Sie ist ein Führer, der zu manchen Entdeckungen geführt hat. Sie brachte eine ausserordentliche Klarheit in das Studium fast aller flüchtigen Körper und der Mehrzahl der unter dem Einfluss der Reagentien erzeugten organischen Verbindungen. Man kann indessen dieser Klassifikation den Vorwurf machen, sie sei zu exclusiv, sie sei bemüht, jede Betrachtung, die sich nicht auf die Formeln stützt, zu verwischen und die Mehrzahl der Isomerieerscheinungen in den Schatten zu stellen. Wenn es auch wahr ist, dass sie in ihrem regelmässigen Rahmen alle möglichen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs umfasst, so muss hinzugefügt werden, dass sie nicht genügt, um die chemische Function und die Eigenschaften derselben im voraus zu bestimmen. Auch bietet sie fast gar keinen Nutzen beim Studium der Körper, welche die Vegetation erzeugt. Die Mehrzahl derer, welche sie auf die Zuckerstoffe, das Stärkemehl, die Holzfaser, die Kohlenhydrate anwenden wollten, haben die Geschichte dieser wichtigen Substanzen verstümmelt. Trotz dieser Einschränkungen ist die auf die homologen Reihen begründete systematische Klassifikation heute von fast allen Chemikern für die flüchtigen Verbindungen adoptirt worden. Für diese Gruppe von Körpern umfasst sie in bündiger Weise die wichtigsten Beziehungen, welche zwischen den Kohlenwasserstoffen und den übrigen organischen Verbindungen stattfinden.

Vor und nach der erfolgreichen Begründung dieser Klassifikation ward eine Menge ähnlicher Versuche gemacht, die hier nicht alle aufgezählt werden können,

da sie in weniger engem Zusammenhang mit dem Grundgedanken dieses Werks stehen. Es mag nur noch angeführt werden, dass Gerhardt die Theorie der symbolischen Radicale, die der Substitutionen und die der Homologen in einem einzigen gemeinsamen Ausdruck zu vereinigen suchte. Er führte alle organischen Verbindungen auf vier Grundtypen zurück: Wasserstoff, Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak. Sie bilden die allgemeinen Formen, in welche er alle Substanzen und alle Erscheinungen einzuordnen sucht.

Später hat man diese Typen durch vier andere einfachere ersetzt, welche die allgemeinsten Beziehungen der chemischen Verbindung darstellen. Dies sind der einatomige Wasserstoff, ein Körper, der sich mit einem einzigen Atom der übrigen Elemente verbinden kann, der zweiatomige Sauerstoff, der dreiatomige Stickstoff und der vieratomige Kohlenstoff. Diese Typen, als die verbreitetsten Formen der chemischen Verbindung betrachtet, können allerdings für die Nomenclatur einigen Vortheil bieten. Allein man hat sie von einem viel höhern Gesichtspunkt aus aufgestellt und als den Ausdruck einer Umwälzung in der Chemie betrachtet, die sich der von Lavoisier vor einem Jahrhundert angeregten zur Seite stellen könnte und die man mit dem anspruchsvollen Namen der modernen Chemie bezeichnet hat. Die Grundlage dieses neuen Systems bildet die atomistische Theorie. Wir können dieses System nicht mit Stillschweigen übergehen, welches in der That auf einer neuen Auffassung des Begriffs der chemischen Verbindung beruht. Wir wollen dieselbe in ihrer ganzen logischen Schärfe nach den Werken ihrer berühmtesten Vertreter, Cannizzaro, Williamson, Wurtz, Kékulé, Hofmann und Frankland darstellen.

IX.

Atomistische Theorie und chemische Symbole.

1. Alle Chemiker stimmen in der Annahme überein, dass alle Körper aus sehr kleinen, durch unsere phy-

sikalischen oder chemischen Hülfsmittel nicht zerlegbaren Theilchen bestehen, welche ebenso viel Arten verschiedener Materien bilden, als wir einfache Körper beobachten. Der Begriff dieser unzerlegbaren Theilchen oder Atome erscheint als nothwendige Consequenz der Fundamentalgesetze, welche sich in den chemischen Verbindungen offenbaren, nämlich des Gesetzes der bestimmten Proportionen, der vielfachen Proportionen und der Aequivalente. Dieser Begriff ist es indessen nicht, was das geistreiche und streitige System charakterisirt, welches man heute mit dem zweideutigen Namen der atomistischen Theorie bezeichnet. Dieselbe gründet sich ausschliesslich auf eine gewisse Auffassung der Constitution der Gase und der Bildung der zusammengesetzten Körper.

Um einen Ueberblick über diese Theorie zu gewinnen, wollen wir zunächst die Constitution der Gase betrachten, wie sie durch das Experiment gegeben ist.

2. Die Gase verbinden sich bekanntlich in einfachen Volumverhältnissen und das Volum des Products steht in einem einfachen Verhältniss zum Volum der Bestandtheile. Es ist dies das erste Gesetz von Gay-Lussac. Aus ihm ergibt sich die Folgerung, dass bei gleichem Volum die Gewichte aller Gase ihren Aequivalenten proportional sind oder mit denselben in einem einfachen Verhältniss stehen.

Wenn dies aber der Fall ist, so müssen die Volumverhältnisse, nach denen sich die Gase verbinden, bei jeder Temperatur und bei jedem Druck, die von dem Punkt ihres Flüssigwerdens hinreichend entfernt sind, unverändert bleiben, d. h. alle Gase müssen sich bei gleicher Aenderung der Temperatur oder des Drucks um gleichviel ausdehnen oder zusammenziehen. Diese Folgerung ist durch das experimentell bewiesene Mariotte'sche Gesetz und das zweite Gay-Lussac'sche Gesetz bestätigt.

3. Bis zu diesem Punkt haben wir das Gebiet des Experiments und seiner unmittelbaren Consequenzen

nicht verlassen. Die moderne atomistische Theorie dagegen geht weiter. Sie nimmt mit Avogadro[1] und Ampère[2] an, dass gleiche Volumina aller Gase unter gleichen physikalischen Bedingungen genau dieselbe Menge von Molekülen enthalten, indem die Gewichte der Moleküle bei den einfachen Körpern den Gewichten der Atome selbst oder bei den zusammengesetzten Körpern der Summe der Atomgewichte proportional sein müssen. Diese Hypothese steht mit dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz nicht in Widerspruch, allein sie bildet auch keine nothwendige Consequenz desselben.

4. Diese Auffassung, welche die von den Gasen im Grossen bekannten Eigenschaften auf die integrirenden Moleküle überträgt, enthält noch nichts wesentlich Neues. Die Originalität der Deductionen beginnt erst da, wo es sich um Erklärung des Actes der chemischen Verbindung handelt.

Betrachten wir die Vereinigung zweier Gase, und zwar, um den einfachsten Fall hervorzuheben, zweier Gase, die sich in gleichen Volumen ohne Condensation verbinden, wie z. B. das Chlor und der Wasserstoff bei der Bildung von Chlorwasserstoff. Das Chlor und der Wasserstoff, sagen wir, enthalten dieselbe Anzahl von Molekülen. Das Chlorwasserstoffgas enthält also eine Anzahl von Molekülen, die gleich der Summe der Moleküle der beiden Bestandtheile ist, weil es die vereinigten Volume desselben enthält, d. h. es enthält die doppelte Anzahl der Moleküle des Chlors für sich betrachtet. Jedes Molekul des Chlorwasserstoffgases ist aber aus Chlor und Wasserstoff gebildet. Hieraus folgt, dass sich sowol jedes Chlormolekul, als auch jedes Wasserstoffmolekul während des Actes der Verbindung in zwei Theile spaltet. Jedes dieser Elemente

[1] Journal de physique, LXXIII, 58 (1811).
[2] Annales de chimie, XC, 43 (1814).

besteht daher im freien Zustand aus zwei Atomen, wie es die folgende Formel darstellt:

$$\overbrace{HH} + \overbrace{ClCl} = \overbrace{HCl} + \overbrace{HCl}.$$

Die chemische Verbindung wird also zu einer einfachen Substitution, sodass die Molekularconstitution des Chlorwasserstoffgases genau dieselbe ist, wie die des freien Chlors und des freien Wasserstoffs. Das freie Chlor ist, wie sich Gerhardt ausdrückte, das Chlorür des Chlors, der freie Wasserstoff ist das Hydrür des Wasserstoffs. Ebenso verhält es sich mit dem Sauerstoff und Stickstoff, wie aus der Zusammensetzung des Stickstoffoxyds hervorgeht, sowie im allgemeinen mit den meisten einfachen Körpern.

Diese Auffassung steht nicht allein, sondern sie lässt sich auch auf diejenigen Verbindungen anwenden, bei denen eine Condensation stattfindet. Nehmen wir als Beispiel die Zusammensetzung des Wassers. Das Wasser entsteht aus der Vereinigung zweier Volume Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff, wodurch zwei Volume Wasserdampf entstehen. Jedes Volum Wassergas enthält sein eigenes Volum Wasserstoff. Daher enthält jedes Molekul Wasser ein halbes Molekul Sauerstoff in Verbindung mit einem Molekul (zwei Atomen) Wasserstoff, das Sauerstoffmolekul hat sich also in zwei Theile getheilt oder jedes Halbmolekul oder Atom Sauerstoff ist durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt worden.[1]

$$\overbrace{\Theta\Theta} + 2\overbrace{HH} = \overbrace{(H_2)\Theta} + \overbrace{(H_2)\Theta}.$$

In gleicher Weise treten bei der Bildung des Ammoniaks drei Halbmoleküle oder Atome Wasserstoff an die Stelle eines Halbmolekuls, d. h. eines Atoms Stickstoff:

$$\overbrace{NN} + 3\overbrace{HH} = \overbrace{(H_3)N} + \overbrace{(H_3)N}.$$

[1] Wir benutzen hier nach der Bezeichnungsweise der atomistischen Theorie die Zeichen $\Theta = 16$; Ꞓ $= 12$.

Endlich zeigen die Analogien, dass bei der Bildung des Sumpfgases vier Atome Wasserstoff an die Stelle eines Atoms oder Molekuls des (gasförmig angenommenen) Kohlenstoffs treten:

$$\overbrace{\text{ꞒꞒ}} + \overbrace{4\,\mathrm{HH}} = \overbrace{(\mathrm{H}_4)\text{Ꞓ}} + \overbrace{(\mathrm{H}_4)\text{Ꞓ}}.$$

5. Dies ist die atomistische Theorie in ihrer vollen Reinheit. Sie beruht auf der Hypothese, dass gleiche Volume aller einfachen und zusammengesetzen Gase dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, deren Gewichte den Gewichten der Atome proportional sind. Sie nimmt an, dass in chemischer Hinsicht alle Gase gleichartig constituirt seien, denn sie ersetzt den alten Begriff der Combination durch den der Substitution.

6. Entwickeln wir diesen letztern Begriff entsprechend der historischen Entwickelung weiter, so kommen wir auf die vier Grundtypen der modernen Atomistiker. Wie wir aus den angeführten Formeln ersehen, sättigt ein Atom Wasserstoff ein Atom Chlor in der Chlorwasserstoffsäure. Zwei Atome Wasserstoff sättigen ein Atom Sauerstoff im Wassergas, drei Atome Wasserstoff sättigen ein Atom Stickstoff im Ammoniakgas, vier Atome Wasserstoff endlich sättigen ein Atom Kohlenstoff im Sumpfgas. Machen wir jetzt die weitere Annahme, diese Beziehungen präexistirten bereits in den freien Elementen, anstatt dass sie sich in dem Augenblick bilden, wenn man die Elemente zur Bildung von Verbindungen aufeinander einwirken lässt. Nach dieser neuen Hypothese würde der einfache Körper im voraus nach dem Typus der Verbindung gebildet sein, die er erzeugen soll. So wird das Chlor ein einatomiges, der Sauerstoff ein zweiatomiges, der Stickstoff ein dreiatomiges und der Kohlenstoff ein vieratomiges Element, was man durch die folgenden Formeln bezeichnet:

$$\mathrm{Cl}'; \ \Theta''; \ \mathrm{N}'''; \ \text{Ꞓ}''''.$$

So bezeichnen wir die allgemeinen Beziehungen der Verbindungen, welche jedes dieser Elemente mit einem andern einatomigen Element bilden kann, indem jedes von ihnen eine gewisse Anzahl von Angriffspunkten bietet, welche den Grad seiner Atomigkeit (Werthigkeit) ausdrücken, wie es in den folgenden Figuren angedeutet ist:

$$\mathrm{Cl}- \quad -\mathrm{O}- \quad \overset{\diagdown\,\diagup}{\underset{|}{\mathrm{N}}} \quad -\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-.$$

7. Wenn in die von einem mehratomigen Element abgeleiteten Verbindungen ein anderes Element derselben Art eintritt, so entsteht ein complicirteres System. Jedes der beiden mehratomigen Elemente kann sich bis zu seiner eigenen Sättigungsgrenze mit andern Atomen verbinden, das eine bildet eine sogenannte Seitenkette in Beziehung auf das andere. Auf diese Weise können Molekularsysteme von unbegrenzter Complication entstehen.

In diesen Systemen kann man nicht nur die einfachen Elemente, sondern auch jeden partiellen Complex von Elementen, die um einen mehratomigen Körper gruppirt sind, in Gedanken trennen. Ist dieser letztere in dem partiellen Complex nicht gesättigt, so bildet dieser ein ungesättigtes System, d. h. ein zusammengesetztes System.

8. Hier mag noch die folgende sehr wichtige, mit einer Bemerkung Laurent's übereinstimmende Folgerung über die gerade Anzahl der Aequivalente des Wasserstoffs und analoger Körper in der organischen Chemie erwähnt werden, dass nämlich die Summe der Verwandtschaftseinheiten in jedem einfachen oder zusammengesetzten isolirten Körper nothwendigerweise gerade ist, wie es die Fundamentalhypothese des atomistischen Systems über die chemische Combination erfordert. Man findet diese Behauptung in den vier typischen Formeln, welche die Bildung der Chlorwasserstoffsäure (zwei Verwandtschaftseinheiten), des Wassers (vier Einheiten)

des Ammoniaks (sechs Einheiten) und des Sumpfgases (acht Einheiten) ausdrücken, bestätigt.

9. Bis hierher habe ich die atomistische Theorie und die Folgerungen, welche sich aus ihrem Fundamentalprincip ergeben, in abstracter und logisch bestimmter Weise auseinander gesetzt. Es ist nun noch zu untersuchen, bis zu welchem Grade diese Resultate mit den Thatsachen und Grundgesetzen der Chemie übereinstimmen. Aus dem Widerspruch zwischen der Theorie und dem Experiment sind verschiedene Arten der Interpretation hervorgegangen.

Das ganze System, wie es soeben geschildert worden ist, beruht auf dem Begriff der Sättigung, d. h. es lässt im Princip nur solche Verbindungen zu, in denen alle Verwandtschaftseinheiten befriedigt sind. Mit dieser Annahme steht aber das Gesetz der vielfachen Proportionen in Widerspruch. Die Existenz von vier Oxyden des Stickstoffs, zwei Chloriden des Phosphors, vier Hydrüren des Kohlenstoffs, zwei Chloriden des Zinns beweisen, dass der molekulare Typus eines Elements nicht unveränderlich ist. Man hat verschiedene, auf neue Hypothesen begründete Erklärungen vorgeschlagen, um diese Schwierigkeit zu beseitigen. Die eine dieser Erklärungsarten hält den Begriff der absoluten Werthigkeit aufrecht, die zweite stützt sich auf die successiven Sättigungen eines Elements, dessen Werthigkeit nur der Bedingung unterworfen ist, gerade oder ungerade zu bleiben, die dritte endlich erkennt den relativen Charakter der Werthigkeit der Elemente offen an, d. h. sie gibt die theoretische Grundlage des Systems auf und beschränkt sich auf eine conventionelle Bezeichnung.

I. Absolute Werthigkeit der Elemente. — Dieser ursprünglich von Kékulé aufgestellte Begriff, den einige seiner Schüler noch heute beizubehalten scheinen, schliesst das Gesetz der vielfachen Proportionen in der einfachen Form, in welcher es bisher ausgesprochen worden war, aus. Die Thatsachen, welche zur Aufstellung dieses Gesetzes geführt haben,

können in anderer Weise durch die folgenden Hypothesen interpretirt werden.

a. Die Verbindungen, welche in vielfachen Proportionen erscheinen, entsprechen nicht in Wirklichkeit demselben Molekulargewicht. Diejenigen, welche nicht gesättigt sind, müssen in ihrer Formel verdoppelt werden. Die Verbindung enthält also zwei Atome des mehratomigen Elements, dessen freie Verwandtschaftseinheiten, deren Anzahl nothwendigerweise gerade ist, gegenseitig ihre Sättigung ergänzen. Diese Erklärung entspricht den Dampfdichten der drei niedrigsten Hydrüre des Kohlenstoffs und der Mehrzahl der in der organischen Chemie bekannten Thatsachen, dagegen ist sie nicht auf die Chloride des Phosphors und die Oxyde des Stickstoffs anwendbar.

b. Von den beiden Chloriden des Phosphors ist nur eins wirklich gesättigt, das Phosphortrichlorid; das Phosphorpentachlorid ist keine wahre Atomverbindung, sondern eine eigenthümliche sogenannte Molekularverbindung, die durch Addition von Chlor und einer wahren Atomverbindung gebildet ist.

Dieselbe Erklärung lässt sich auf die krystallisirten Hydrate anwenden, welche die Säuren, Basen und Salze über die theoretischen Grenzen der Sättigung hinaus bilden. In gleicher Weise lässt sie sich auf den Salmiak, NH_3 HCl und die übrigen Ammoniaksalze, deren Formel die Sättigung des dreiatomigen Stickstoffs überschreitet, anwenden. Der Unterschied zwischen den Atomverbindungen und den Molekularverbindungen ist durch die Theorie in klarer Weise angegeben: die erstern allein können in Gas verwandelt werden, während die andern nicht in dieser Form existiren können.

Dies ist die Hypothese. Wir müssen indessen bemerken, dass sie nicht mit der Erfahrung übereinstimmt, indem das Phosphorpentachlorid ebenso, wie die Säurehydrate und die Ammoniaksalze, wie durch die neuesten Arbeiten nachgewiesen ist, in Gasform

existiren können. Diese Verbindungen und viele andere, die als Atomverbindungen betrachtet wurden, erleiden im gasförmigen Zustand eine partielle Zersetzung und bestehen nur in Gegenwart ihrer Zersetzungsproducte fort.

c. Die Verdoppelung der Formeln und die molekularen Verbindungen reichen zu einer vollständigen Erklärung noch nicht aus. Das Stickstoffoxyd z. B. und das Stickstoffüberoxyd, namentlich das erstere, bleiben ausgeschlossen, weil ihre Dampfdichte nur die Hälfte der Dichtigkeit ist, welche ihnen nach der Theorie des dreiwerthigen Stickstoffs zukommen müsste. Man hat daher die weitere Annahme gemacht, dass ein gasförmiger Körper seine Spannung verlieren, d. h. das Doppelte desjenigen Volums einnehmen könne, welches seiner wahren atomistischen Constitution entsprechen würde. Es ist dies übrigens weiter nichts, als ein wissenschaftlicher Mysticismus, indem man eine mit der Theorie unvereinbare Thatsache durch einen leeren Wortausdruck ersetzt hat.

II. *Successive Sättigung der Elemente; Gerade und ungerade Werthigkeit.* — Angesichts dieser Schwierigkeiten, auf welche die Theorie der absoluten Werthigkeit stösst, hat Frankland einen etwas dehnbarern Begriff, nämlich den Begriff der successiven Sättigungen, welcher sich auf keine andern Voraussetzungen stützt, als die Fundamentalhypothese aller modernen atomistischen Theorien, nämlich die Gleichheit der Anzahl der Moleküle in gleichen Volumen aller einfachen und zusammengesetzten Körper.

Der neue Begriff besteht in der Annahme, dass sich in jedem mehrwerthigen Elemente zwei der freien Verwandtschaftseinheiten *gegenseitig* sättigen können[1] und so latent werden.

Ein dreiwerthiges Element kann daher auch die Rolle eines einwerthigen, ein vierwerthiges die Rolle

---

[1] Frankland, Lectures Notes, 21 (1866).

eines zweiwerthigen spielen u. s. w.; da die Anzahl der latenten Einheiten nothwendigerweise gerade ist, so ist die active Werthigkeit eines Elements entweder immer gerade oder immer ungerade, wie durch die folgenden Symbole dargestellt wird:

Stickstoff	fünfwerthig	dreiwerthig	einwerthig

Indessen hat diese innere Sättigung der Affinitäten eines Atoms doch etwas Seltsames, namentlich wenn man einen solchen Begriff an die Stelle des Gesetzes der multiplen Proportionen setzt.

Nach dieser Hypothese behält indessen das Gesetz der multiplen Proportionen in den meisten Fällen seine Bedeutung, dagegen verliert gleichzeitig die atomistische Theorie einen beträchtlichen Theil ihrer Originalität, indem sie nicht mehr die Grenze und die Anzahl der möglichen Verbindungen bezeichnet. Sie unterscheidet sich von der alten Aequivalenttheorie nur noch in einem Punkt, dem geraden oder ungeraden Charakter der Werthigkeit eines und desselben Elements. Will man diesem Charakter eine reelle Bedeutung beilegen, so drückt er aus, dass die Summe der Valenzen in allen gasförmigen Körpern, auf dasselbe Molekularvolum bezogen, gerade ist. Dieser Annahme widerspricht indessen das Stickstoffoxyd, dessen Formel, NO, dreiwerthig ist. Das gasförmige Quecksilber und Cadmium, welche ein einziges Atom, und namentlich das Ozon, welches drei Atome Sauerstoff in der Einheit der Molekularvolume enthalten würde, stehen ebenfalls mit der Theorie in Widerspruch, wenn man nicht die Theorie von der reducirten Spannung der Gase zu Hülfe nehmen will.

III. Relative Werthigkeit. — Alle diese Schwierigkeiten suchte Würtz durch die Annahme zu überwinden, dass jedes Element nicht eine absolute, sondern nur eine

relative Werthigkeit besitze, welche von dem andern Element abhängt, mit welchem es verbunden ist.

Nach dieser Ansicht könnte der Stickstoff z. B. nicht nur die Rolle eines einwerthigen (Stickstoffoxydul), dreiwerthigen (Salpetrigsäureanhydrid) und fünfwerthigen (Salpetersäureanhydrid), sondern auch eines zweiwerthigen (Stickstoffoxyd) und eines vierwerthigen (Stickstoffüberoxyd) Elements spielen, eine Mannichfaltigkeit von Beziehungen, welche die ganze atomistische Theorie illusorisch macht, indem sie dieselbe auf die Erscheinungen der bestimmten Proportionen zurückführt. In der That, wenn ein und dasselbe Element latente Valenzen haben kann, die sich nach und nach sättigen, wenn diese Werthigkeiten bald gerade bald ungerade sein können, indem sie alle möglichen Werthe annehmen, wenn endlich ein und derselbe einfache oder zusammengesetzte Körper in Gasform seine Spannung ändern kann, sodass seine Moleküle bald aus einem Atom (Quecksilber, Cadmium, Stickstoffoxyd), bald aus zwei, bald aus drei (Ozon), bald endlich aus vier Atomen (Phosphor, Arsen) bestehen, so scheint die Fundamentalhypothese von Avogadro und Ampère, d. h. die neue Auffassung der chemischen Verbindung nicht mehr haltbar zu sein.

10. Ich habe die Grundsätze, auf denen die atomistische Theorie beruht, in ihrer ganzen logischen Strenge auseinandergesetzt. Ich brauche nicht daran zu erinnern, wie man in Ermangelung der Gasvolumgewichte der Metalle und zuweilen in Widerspruch mit denselben die specifische Wärme derselben im festen Zustand benutzt hat, um die absoluten Atomgewichte zu bestimmen, eine Bestimmung, deren Princip selbst nicht unbestreitbar ist.[1] Denn nur für den gasförmigen Aggregatzustand schreibt die moderne Thermodynamik den specifischen Wärmen eine wesentliche Rolle zu, indem sie in ihnen einen Ausdruck der

---

[1] Annales de chimie et de phys., 5. Serie, IV, 19.

lebendigen Kräfte der Moleküle erblickt. Bei dem festen Zustand haben die Beziehungen zwischen dem Atomgewicht und der specifischen Wärme nichts Nothwendiges und sie führen in der That zu Atomgewichten, welche mit den aus der Dampfdichte abgeleiteten in Widerspruch stehen, wie z. B. beim Quecksilber und Cadmium.

11. Aus diesen Bemerkungen geht hervor, dass die neue Atomtheorie nicht in strenger Uebereinstimmung mit den Volumgewichten der einfachen und zusammengesetzen Gase steht, wie sie durch das Experiment festgestellt sind. Das ganze System stützt sich demnach auf folgende drei Hypothesen: Gleichheit der Anzahl der Moleküle in gleichen Gasvolumen; zweiatomige Constitution aller Moleküle der einfachen Gase; endlich Bildung aller chemischen Verbindungen durch Substitution von Elementen in den zweiatomigen Molekülen. Solange dieselben nicht bewiesen sind (und die angeführten Thatsachen scheinen ihnen zu widersprechen), entbehrt die allerdings geistvoll erdachte Theorie der erforderlichen Begründung und bietet weiter nichts, als eine neue conventionelle Ausdrucksweise.

12. Wir wollen bei diesem letztern Gesichtspunkt etwas verweilen, da er nicht ohne Bedeutung ist, obgleich er die Prätensionen der modernen Atomisten nicht rechtfertigt. Es handelt sich nicht mehr um eine Theorie, welche dazu bestimmt wäre, die Fundamentalideen der Chemie zu ändern, noch die Idee der zusammengesetzten Radicale oder die Idee der Elemente, insofern ihnen eine eigene und vor jeder Verbindung vorhandene Werthigkeit zugeschrieben wird. Es handelt sich vielmehr um Erwägung der praktischen Vortheile, welche die beiden verschiedenen Bezeichnungsarten bieten, nämlich einerseits die Aequivalentbezeichnung, die sich vorzugsweise auf die Gewichtsverhältnisse der sich gegenseitig ersetzenden Körper stützt, und andererseits die Bezeichnung der Atomgewichte, die sich vorzugsweise auf die Gleichheit der Gasvolume der

Körper stützt, welche dieselbe Rolle in der Chemie spielen.

Nach meiner Ansicht haben diese beiden Bezeichnungsarten ihre Vortheile und auch Unzuträglichkeiten. In der organischen Chemie ist es zur Bezeichnung der Transformationen nützlich, die Formeln der Verbindungen auf solche Gewichte zu beziehen, welche dasselbe Gasvolum einnehmen. Ueber diesen Punkt sind alle Chemiker einig. Das Aequivalent des Kohlenstoffs, 6, kann auch verdoppelt und mit seinem Atomgewicht, 12, gleichgesetzt werden, wodurch alle Formeln vereinfacht werden. Auch für den Sauerstoff und den Schwefel ist die Verdoppelung des Aequivalents in der organischen Chemie ohne Zweifel von einigem Vortheil. Allein diese Vortheile scheinen dadurch in der unorganischen Chemie ausgeglichen, dass die neue Bezeichnungsweise den Parallelismus der Reactionen zwischen den Chloriden, Sulfiden und Oxyden zerstört und so den Ausdruck der Wissenschaft verwickelter macht.

Was die Metalle betrifft, so hat die Adoption der neuen Atomgewichte, abgesehen davon, dass sie mit den Dampfdichten in Widerspruch steht, zur Folge, dass sie das Studium der Salze und den allgemeinen Ausdruck ihrer Wirkungen ausserordentlich verwickelt macht. Für die einfachsten Fälle, wie die Einwirkung eines Nitrats auf ein Chlorid, ist die atomistische Bezeichnung genöthigt, vier verschiedene Formeln anzuwenden, während die Aequivalentbezeichnung nur eine einzige braucht.[1]

---

[1] Wie es die folgende Tabelle zeigt

Aequivalente:

$$NO^6M + M'Cl = NO^6M' + MCl$$

Atomgewichte:

$$\begin{cases} N\Theta_3Ag + NaCl = N\Theta^3Na + AgCl \\ 2N\Theta_3Ag + BaCl_2 = N^2\Theta^6Ba + 2AgCl \\ N_2\Theta^6Pb + 2NaCl = 2N\Theta_3Na + PbCl_2 \\ N_2\Theta_6Pb + BaCl_2 = N_2\Theta_6Ba + PbCl_2. \end{cases}$$

Ebenso braucht die Aequivalentbezeichnung nur eine der vorhergehenden ähnliche Formel, um die Einwirkung eines Sulfids auf ein Nitrat auszudrücken, während die atomistische Bezeichnung genöthigt ist, vier unter sich und von den vorhergehenden verschiedene Formeln anzuwenden.[1]

Die atomistische Bezeichnungsweise wendet also acht verschiedene Formeltypen an, wo die Aequivalentbezeichnung nur eine Formel anwendet.

Diese beiden Bezeichnungsarten, ich wiederhole es, bieten also gewisse Vortheile, aber auch gewisse Unzuträglichkeiten. Allein man muss sich vor der falschen Ansicht hüten, als verdankten wir die Fortschritte der Wissenschaft der ausschliesslichen Anwendung einer derselben. Nur zu oft sind die Chemiker, und selbst die geschicktesten, geneigt, der Bedeutung der Nomenclatur, welche sie anwenden, Entdeckungen zuzuschreiben, die in Wirklichkeit in ihrer eigenen Auffassung ihren Ursprung haben. Man findet leicht diese Behauptung an den modernen Arbeiten über die Isomerie bestätigt, deren Resultate genau dieselben sind und deren Deductionen sich an dieselben Hypothesen knüpfen, gleichviel ob man die atomistische Bezeichnung oder die Aequivalentbezeichnung anwendet. Das Studium der mehratomigen Verbindungen ist eine der Hauptursachen der bedeutenden Entwickelung der modernen Chemie gewesen. Die Thatsachen und Gesetze dieser Theorie sind aber unabhängig von der atomistischen Theorie entdeckt worden. Im Gegentheil hat diese aus jener die wichtigsten Folgerungen gezogen.

---

[1] Folgendes ist die Uebersicht dieser Formeln:

Aequivalente:

$$NO_6M + M'S = NO_6M' + MS$$

Atomgewichte:

$$2N\Theta^3Ag + Na_2\bar{S} = 2N\Theta_3Na + Ag_2\bar{S}$$
$$N_2\Theta_6Pb + Na_2\bar{S} = 2N\Theta_3Na + Pb\,\bar{S}$$
$$2N\Theta_3Ag + Ba\bar{S} = N_2\Theta_6Ba + Ag_2\bar{S}$$
$$N_2\Theta_6Pb + B\bar{S} = N_2\Theta_6Ba + Pb\,\bar{S}$$

Um sich von der Richtigkeit dieser Behauptung zu überzeugen, braucht man sich nur daran zu erinnern, dass das Studium der mehratomigen Typen, in ihren Verbindungen betrachtet, durch strenge Rechnung entwickelt werden kann, ohne dass man irgendeine Hypothese über die molekulare Structur der einfachen Körper selbst macht. Diese Typen bilden sich in Wirklichkeit während des Actes der chemischen Verbindung, denn es ist keine chemische Attraction, d. h. keine Affinität vorhanden, wenn man nicht zwei Moleküle verschiedener Natur einander entgegensetzt. Sind die Typen einmal gebildet, so modificirt man dieselben durch äquivalente Substitution wirklich existirender Körper, ohne dass es jemals nöthig wäre, die hypothetischen Radicale anzuwenden oder jedem isolirten Element eine bestimmte und absolute Constitution zuzuschreiben.

Der Hauptvorwurf, den man der atomistischen Theorie, sowie allen ähnlichen Theorien machen kann, ist der, dass sie dazu führen, mit den numerischen Beziehungen der Elemente[1] und nicht mit den Körpern selbst zu operiren, indem sie alle Reactionen auf eine typische, nothwendigerweise imaginäre Einheit beziehen. Kurz, sie nehmen den Erscheinungen jeden reellen Charakter und setzen an die Stelle einer wirklichen Erklärung derselben eine Reihe von symbolischen Betrachtungen, in denen sich der Geist gefällt, weil er sich in denselben mit grösserer Leichtigkeit bewegt, als in den wirklichen Dingen selbst. Die Prätensionen und Erfolge solcher Theorien haben eine gewisse Aehnlichkeit mit jenen syllogistischen Kunstgriffen, die man im Mittelalter erfunden hat, um alle Fragen und Probleme auf eine gewisse Anzahl logischer, im Voraus bestimmter Kategorien zurückzuführen, woraus in einer nothwendigen Weise ihre rationelle Lösung folgte.

Die Symbole der Chemie sind in dieser Hinsicht

---

[1] Gerhardt, Traité de chimie organique, IV, 586 (1856).

sehr verführerisch, theils wegen der algebraischen Leichtigkeit ihrer Combinationen, theils durch das Bestreben des menschlichen Geistes, der von Natur dazu geneigt ist, an Stelle einer directen, immer theilweise unbestimmten Auffassung der Dinge die einfachere und scheinbar vollständigere Betrachtung der sie repräsentirenden Zeichen zu setzen. Es hiesse die Philosophie der experimentellen Naturwissenschaften vollkommen verkennen, wenn man solchen Mechanismen eine fundamentale Bedeutung beilegen wollte. In dem Studium der exacten Wissenschaften beruht alles auf der Entdeckung der allgemeinen Thatsachen und der Gesetze, welche dieselben untereinander verknüpfen. Die Sprache, in der man sie ausdrückt, ist von untergeordneter Bedeutung und gibt selbst für die Urheber der Entdeckungen die Veranlassung zu Täuschungen. Die Sprache hat weniger mit der eigentlichen Erfindung, als mit der Darlegung derselben zu thun, die Zeichen haben nur durch die Thatsachen, die sie ausdrücken, ihren Werth. Die logischen Consequenzen einer Idee ändern sich daher nicht, welches auch die Sprache ist, in welcher man sie ausdrückt. Auch ist es leichter, als man in der Regel glaubt, nachträglich nach einem solchen Verfahren eine angeblich rationelle Theorie aufzustellen, welche geeignet ist, unter neuen Zeichen eine Summe von Thatsachen zusammenzufassen, deren allgemeiner Zusammenhang bereits durch frühere Untersuchungen erkannt und bestimmt war. Allein die Aufstellung einer solchen Theorie bildet an und für sich keine Entdeckung, ebenso wenig wie die Uebersetzung eines literarischen Meisterwerks der Erfindung desselben gleichkommt. Welcher Meinung man auch über diesen Punkt sein mag, die Discussionen in dieser Hinsicht berühren die Grundlehren der Wissenschaft nicht. Oft genug bezeichnete man in unserer Wissenschaft mit dem Namen neuer Systeme und neuer Theorien individuelle und zuweilen ziemlich unwichtige Abänderungen in den Atom- oder Aequivalentsymbolen, welche dazu

dienen sollten, Thatsachen, Analogien und Verallgemeinerungen auszudrücken, welche bis dahin in ganz ähnlichen und allgemein angenommenen Ausdrücken bezeichnet worden waren. Man kann daher wol behaupten, dass diese unaufhörlichen Veränderungen in den Zeichen für die wahren Fortschritte der organischen Chemie mehr schädlich als nützlich gewesen sind. Sie entstellen den Zusammenhang, in dem ihre Begriffe mit den allgemeinern Gesetzen der unorganischen Chemie stehen, sie verdunkeln fortwährend die regelmässige Folge der Ideen und fortschreitende Verkettung der Entdeckungen und verwischen den wahren Charakter der Chemie.

In der That bieten fast alle in der organischen Chemie seit den letzten vierzig Jahren aufgestellten Systeme das gemeinsame uud eigenthümliche Merkmal, dass sie fast ausschliesslich auf die Combination der Zeichen und Formeln begründet sind. Es sind Theorien der Worte und nicht Theorien der Thatsachen, die doch allein die wahren Wissenschaften bilden. Auch ist es den Chemikern nicht selten begegnet, dass sie die Eigenschaften der in ihren Formeln verborgenen Zahlen für die mysteriösen Eigenschaften der wirklichen Dinge hielten, eine ähnliche Täuschung wie die der Pythagoräer, aber vielleicht weniger durch die Natur der experimentellen Wissenschaften gerechtfertigt, als jene. Die historischen Ursachen dieser Scholastik könnte man entweder in der abstracten Weise, in der die Dinge und ihre Elemente vom chemischen Standpunkt aus betrachtet werden, oder auch in den Anfängen der heutigen Chemie finden. Die vollständige Umwälzung, welche sich am Ende des letzten Jahrhunderts in der Chemie vollzog, führte dazu, die allgemeinen Ideen einer ungeformten Wissenschaft durch eine neue Nomenclatur und neue Zeichen auszudrücken und der Erfolg dieses Versuchs hat seitdem zu einer Wiederholung desselben gereizt. Allein keine dieser Wiederholungen hatte dieselbe Tragweite und denselben

Charakter, wie der ursprüngliche Versuch. Man erkennt leicht, dass sich alle diese Wiederholungen weniger auf die Ideen selbst beziehen, als auf die Art und Weise, sie darzustellen. Was auch die Zukunft der Chemie sein mag und welche Fortschritte sie über die Grenzen hinaus machen wird, in welche sie jetzt eingeschlossen ist, die allgemeinen Beziehungen, welche zwischen den uns bekannten Erscheinungen heute erkannt sind, stehen definitiv fest. Es ist möglich, dass diese Beziehungen unvollständig sind, vielleicht bilden sie eines Tages nur noch Bruchtheile einer umfassendern und tiefern Wissenschaft. Allein man kann mit Bestimmtheit behaupten, dass sie in derselben, insofern sie einen wahrhaft wesentlichen Inhalt haben, fortbestehen werden. Es ist eine Eigenthümlichkeit der auf Beobachtung und das Experiment begründeten Wissenschaften.

Mitten in diesen unaufhörlichen Veränderungen in der äussern Form und in der Sprache der organischen Chemie hat eine gewisse Anzahl von allgemeinen Beziehungen eine bestimmte Gestalt angenommen, deren Kenntniss allein den wahren Inhalt dieser Wissenschaft bildet. Diese allgemeinen Beziehungen, die fast immer unter individuellen und hypothetischen Formeln verborgen sind, auf denen aber in Wirklichkeit die ganze Vorausbestimmung der Erscheinungen beruht, diese Beziehungen sind es, welche in dem vorliegenden Werk dargelegt werden sollen. Die Erklärung der Thatsachen soll in demselben auf ihren wahren experimentellen Zusammenhang zurückgeführt werden, der sich auf die Analyse und Synthese stützt und nur durch die entscheidenden Bedingungen bestimmt ist.

Jedesmal, wenn zwei Systeme unter verschiedenen Formen zu denselben Consequenzen führen, habe ich versucht, auf ihren gemeinsamen Grundgedanken zurückzugehen, um denselben hervorzuheben und ihn zur Grundlage weiterer Schlussfolgerungen und Vorausbestimmungen zu machen. Bei der Darstellung einer

Idee hat man nämlich vor allem seine Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass man ihn nicht durch individuelle Symbole ein besonderes Gepräge gibt und sie gewissermaassen zu einem eigenen Besitz stempelt; im Gegentheil, man muss ihr den allgemeinsten, abstractesten, von Hypothesen freiesten Ausdruck geben, der möglich ist, damit ihre Consequenzen und ihre Beziehungen mit der Gesammtheit der bekannten Erscheinungen in ihrer ganzen Einfachheit hervortreten. So sind in der Physik die Discussionen über die allgemeinen Eigenschaften der Materie, wie die Theilbarkeit, Porosität, Undurchdringlichkeit u. s. w. und über die Anwendung dieser Eigenschaften zur Erklärung der thermischen, elektrischen, magnetischen, optischen u. s. w. Erscheinungen schliesslich verschwunden. Die Häufung der Entdeckungen hat die Gelehrten genöthigt, jede unbestimmte Erklärung auszuschliessen und die Thatsachen stets auf einfache, klare und vollkommen bestimmte Relationen zu beziehen.

Es soll durchaus nicht jede theoretische Ansicht verdammt werden, die sich auf Hypothesen, auf mehr oder weniger wahrscheinliche Inductionsschlüsse stützt und dazu bestimmt ist, einen ausgedehntern Zusammenhang zwischen den chemischen Erscheinungen herzustellen oder auch neues Licht in die philosophischen Relationen zu bringen, welche zwischen der Chemie und der Gesammtheit des menschlichen Wissens existiren. Ich bin weit entfernt davon. Allein um wesentliche Resultate zu erzielen, muss man die allgemeinen Relationen, welche den Inhalt der wahren Wissenschaft bilden, von dieser engen und überflüssigen Scholastik befreien, welche die chemischen Ansichten in eine von allen übrigen Wissenschaften abgesonderte Region einzuschliessen scheint.

X.

Neue Alkohole.

1. Wir wollen jetzt auf die Entdeckungen zurückkommen, welche auf dem Gebiet der Alkohole, dieser Fundamentalverbindungen der organischen Chemie, gemacht wurden. Die ersten Alkohole, welche nach dem gewöhnlichen Alkohol, dem Methylalkohol, Cetylalkohol und Amylalkohol entdeckt wurden, gehören derselben homologen Reihe an.

Zu diesen vier Alkoholen kamen, in chronologischer Reihenfolge ihrer Entdeckung geordnet, der Cerylalkohol[1] und Myricylalkohol[2], dem Cetylalkohol entsprechend, von denen der erstere aus dem chinesischen Wachs, der andere aus dem Bienenwachs dargestellt wurde.

Der Caprylalkohol (Octylalkohol)[3], den man durch Einwirkung der Alkalien auf Ricinusöl erhält.

Der Butylalkohol[4] und Propylalkohol[5], welche, ebenso wie der Amylalkohol, aus den flüchtigen Rückständen der Gärung der Zuckerstoffe dargestellt wird.

Alle diese Alkohole gehören zu derselben allgemeinen Reihe: sie können als Verbindungen des Wassers mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrachtet werden, deren Zusammensetzung dieselbe ist, wie des ölbildenden Gases.

Die Existenz dieser Alkohole hatte man vorausgesehen, ebenso wie man jetzt die Existenz der zwischenliegenden Alkohole derselben Reihe vermuthet. Nur

---

[1] Brodie, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXVII, 201 (1848).

[2] Brodie, Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXI, 144 (1849).

[3] Bouis, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLIV, 77 (1855).

[4] Würtz, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLII, 129 (1854).

[5] Chancel, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, XXXVIII, 410 (1853).

hatte man alle diese Körper durch einen glücklichen Zufall beim Studium der natürlichen Verbindungen entdeckt, indem man noch keine Kenntniss von den allgemeinen Methoden zur synthetischen Darstellung der Alkohole hatte. Durch diese weiter unten auseinander gesetzten Methoden ist man jetzt in den Stand gesetzt, jeden Alkohol aus dem correspondirenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

Allen angeführten Alkoholen entsprechen gewisse Aether, Kohlenwasserstoffe, Basen, zusammengesetzte metallhaltige Radicale, Säuren, Aldehyde u. s. w., kurz eine ganz entsprechende Reihe von Derivaten, wie bei dem gewöhnlichen Alkohol.

2. Es war noch kein Alkohol mit Bestimmtheit bekannt, der nicht der homologen Reihe des gewöhnlichen Alkohols angehörte, als Cannizzaro die Reaction, durch welche die Alkohole Aldehyde liefern, umkehrte und so eine gewisse Anzahl von Aldehyden in die entsprechenden Alkohole umwandelte. Die so erhaltenen Alkohole gehören neuen Reihen an, in denen die Anzahl der Wasserstoffäquivalente geringer ist, als die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente. Hierher gehören namentlich der aus dem Bittermandelöl dargestellte Benzylalkohol[1] und der homologe, aus dem Kümmelöl gewonnene Cuminalkohol[2], sowie der Anisalkohol[3] u. s. w.

Der Zimmtalkohol, ein Alkohol, in welchem das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff noch geringer ist als in den vorhergehenden, wurde aus dem Storax dargestellt.[4]

---

[1] Cannizzaro, Ann. der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 129 (1853).

[2] Kraut, Annalen der Chemie und Pharmacie, XCII, 66 (1854).

[3] Cannizzaro und Bertagnini, Cimento, I, 99 (1855).

[4] Kopp, Jahresbericht von Liebig für 1849, S. 450. — Toel, ebend., S. 452. — Strecker stellte die richtige Formel dieses Alkohols auf, ebend., S. 454.

Später führte die Entdeckung des Allyljodids[1] zur Entdeckung anderer Allylverbindungen, namentlich des correspondirenden Alkohols. Der letztere, der Allylalkohol[2], ist bemerkenswerth durch seine Beziehung zu dem Oel der Cruciferen.

Der Acetylenalkohol[3] ist aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff synthetisch dargestellt worden.

Der in der neuesten Zeit entdeckte Propargylalkohol[4] gehört einer neuen Reihe von noch geringerm Wasserstoffgehalt an.

3. Untersuchungen anderer Art endlich, welche zu dem Zweck ausgeführt wurden, die Rolle und Constitution der natürlichen Grundstoffe zu bestimmen und die auf neue und allgemeine Methoden begründet waren, hatten als Resultat, dass die wirkliche Function mehrerer dieser Grundstoffe definirt und dieselben als wahre Alkohole charakterisirt wurden. Hierher gehören namentlich das Cholesterin[5] oder der Cholesterinalkohol, ein im menschlichen Stoffwechsel sehr häufig sich bildender Körper, und der Borneokampher[6] oder der Camphylalkohol. Der letztere ist der Repräsentant einer neuen Reihe von Alkoholen, welcher durch seine Beziehungen zu einer grossen Anzahl von natürlichen flüchtigen Oelen von besonderm Interesse ist. Der Kohlenwasserstoff, welcher durch Wasseraustritt aus diesem Alkohol hervorgeht, findet sich nämlich in der

---

[1] Berthelot und de Luca, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLVII, 257 (1855).

[2] Berthelot und de Luca, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLVIII, 286 (1856). — Zinin, Cahours und Hofmann, ebend., 290.

[3] Berthelot (1860).

[4] L. Henry, Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, XVIII, 236 (1872).

[5] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LVI, 54 (1859).

[6] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LVI, 78 (1859).

Natur in manniehfaltigen isomeren Zuständen; er bildet die Hauptmasse des Terpentinöls, Citronenöls, Pomeranzenöls, Bergamottöls, Lavendelöls u. s. w. u. s. w. Die meisten sauerstoffhaltigen flüehtigen Oele seheinen durch Oxydation aus diesem Wasserstoff zu entstehen; der gemeine Kampher ist der Aldehyd des Borneokamphers u. s. w.

4. Die Vergleiehung dieser und der noeh folgenden Resultate führen dazu, mit dem Namen Alkohol jede neutrale aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung zu bezeiehnen, die im Stande ist, sieh direet unter Wasseraustritt mit einer Säure zu verbinden, wodureh neutrale Verbindungen oder Aether entstehen, welche die Eigensehaft besitzen, die erzeugenden Körper dureh Wasseraufnahme zu reprodueiren.[1] Was also den Alkohol eharakterisirt, ist nieht seine Zusammensetzung, sondern seine chemisehe Funetion, seine Eigensehaft, Aether zu bilden. Diese Eigensehaft ist in der organisehen Chemie ebenso allgemein, ebenso wiehtig und ebenso bestimmt eharakterisirt, wie in der unorganisehen Chemie die ganz verschiedenen Eigensehaften, vermöge deren die Säuren und Basen durch ihre Salze charakterisirt sind.

Dureh eine von allgemeinen Gesiehtspunkten von Berthelot, Peande und Saint-Gilles[2] ausgeführte Reihe von Untersuchungen über die Bildung und Zerlegung der Aether ist diese Unterseheidung präeisirt und die Ansieht über die bei den langsamen Reactionen der organisehen Chemie wirkenden Affinitäten genauer bestimmt worden. Es existirt eine förmliche Statik im Gebiet des ehemisehen Gleiehgewiehts und der dureh die umgekehrten Reaetionen bestimmten Zersetzungen.[3]

[1] Berthelot, Annales de ehimie et de physique, 3. Serie, XLVII, 286 (1856); LVI, 52 (1859).

[2] Annales de ehimie et de physique, 3. Serie, LXV, 385; LXVI, 5; LXVIII, 225 (1862—63).

[3] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXVIII, 358; 4. Serie, XVIII, 128.

Diese Arbeiten, in denen zum ersten mal der Einfluss der Zeit, der Temperatur, des Drucks in systematischer Weise untersucht wurden, haben eine neue Methode für die chemisch-mechanischen Untersuchungen begründet, die schon mehr als eine wichtige Anwendung in der unorganischen Chemie gefunden hat.

5. Die Reihen der Alkohole mit zwei Aequivalenten Sauerstoff beschränkten sich lange Zeit auf die dem gewöhnlichen Alkohol vergleichbaren Körper, welche durch die folgenden sechs allgemeinen Formeln dargestellt werden:

$C_{2n} H_{2n+2} O_2$, Gewöhnlicher Alkohol und Homologe (13 Glieder bekannt).

$C_{2n} H_{2n} O_2$, Acetylalkohol, Allylalkohol und Homologe.

$C_{2n} H_{2n-2} O_2$, Camphylalkohol, Propargylalkohol u. s. w.

$C_{2n} H_{2n-4} O_2$, ...

$C_{2n} H_{2n-6} O_2$, Benzylalkohol, Tolylalkohol, Cuminalkohol.

$C_{2n} H_{2n-8} O_2$, Zimmtalkohol, Cholesterin.

Diese Alkohole entsprechen den metallischen Basen oder Oxyden der unorganischen Chemie.

Es lassen sich leicht neue Formeln dieser Art aufstellen und die Entdeckung unbekannter, in diesen Formeln enthaltener Glieder ist nicht unwahrscheinlich.

6. Substituirte Alkohole. Die Anzahl derselben hat sich noch vermehrt, seit es gelungen ist Chlor-, Brom-Nitrosubstitutionsproducte der Alkohole der Benzylreihe zu erhalten.[1] Allein die Resultate, welche zunächst angeführt werden sollen, gehören zu einer andern Reihe von Betrachtungen, die sich zum grössten Theil auf synthetische Untersuchungen stützen.

7. Isomere Alkohole. Da nämlich einerseits die Existenz mehrerer isomeren Kohlenwasserstoffe bekannt

---

[1] Beilstein und Kuhlberg, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLVII, 339 (1868).

ist, andererseits aber die allgemeinen Methoden gegeben sind, durch welche man die Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen darstellen kann, so konnte man voraussehen, dass isomere Kohlenwasserstoffe auch isomere Alkohole erzeugen. Dieser Schluss fand eine gewisse Bestätigung in der Existenz der isomeren Camphylalkohole[1] deren Chlorwasserstoffäther selbst mit den Chlorhydraten des Kohlenwasserstoffs $C_{20} H_{16}$ isomer sind, und nahm eine bestimmtere theoretische Bedeutung durch die Entdeckung des normalen Butylalkohol[2] an, eines Körpers, der mit dem Gärungsbutylalkohol oder Isobutylalkohol isomer ist. Allein der erstere ist durch successive Addition von vier Methylenmolekülen gebildet, während sich der zweite von zwei Aethylenmolekülen ableitet, d. h. die vier Methylenmoleküle haben sich zunächst zu je zweien vereinigt und diese Verbindungen sind dann zu einem neuen zusammengesetzten Körper zusammengetreten. In derselben Weise unterscheidet sich der normale Amylalkohol vom Gärungsamylalkohol u. s. w.

8. Alkohole durch Hydratation. Alle angeführten isomeren Alkohole besitzen dieselbe Constitution und liefern dieselben Gruppen von Derivaten. Die durch Hydratation dargestellten Alkohole verhalten sich etwas anders. Man erhielt dieselben in folgender Weise. Unter den synthetischen Methoden zur Darstellung der Alkohole und ihrer Aether ist eine von Berthelot entdeckte, welche darin besteht, dass man die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe direct mit den Wasserstoffsäuren combinirt.[3] So liefert namentlich das Aethylen einen Jodwasserstoffäther, welcher mit dem

[1] Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthèse, I, 150.

[2] Lieben und Roser, Annalen der Chemie und Pharmacie, CLVIII, 137 (1871).

[3] Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, XLIII, 40 (1815); LI, 81 (1857).

entsprechenden Aether des gewöhnlichen Alkohol identisch ist. Nicht so ist es bei den andern Kohlenwasserstoffen mit höherm Aequivalent, wie Würtz bei eingehenderm Studium der nach der angegebenen Methode dargestellten Aether entdeckte.[1] Er erkannte, dass die so dargestellten Alkohole und Aether von den gewöhnlichen Alkoholen und ihren Derivaten verschieden sind und wies die Existenz einer neuen sehr wichtigen Klasse von Alkoholen, die Klasse der Pseudoalkohole (Alkohole durch Hydratation) nach.

Ihr wichtigster Charakter ist den von Friedel[2] entdeckten Reactionen über einen Alkohol entlehnt, welchen derselbe durch Hydrogenation des Acetons erhalten hatte und welcher mit demjenigen Alkohol identisch ist, den Berthelot einige Jahre früher durch Hydratation des Propylens erhalten hatte.[3] Dieser Alkohol nämlich, der sogenannte Isopropylalkohol, liefert nämlich durch Oxydation nicht, wie der normale Propylalkohol, ein eigentliches Propylaldehyd, sondern einen isomeren Körper, das Aceton. Bei weiterer Oxydation liefert der normale Propylalkohol und sein Aldehyd als zweites Glied die Propionsäure, welche dieselbe Menge Kohlenstoff enthält, während der Isopropylalkohol und das Aceton sich in zwei verschiedene Säuren spalten, nämlich in Essigsäure und Kohlensäure (oder Ameisensäure). Die Constitution dieser beiden Alkohole ist demnach verschieden. Dieselbe Verschiedenheit existirt im allgemeinen zwischen den eigentlichen Alkoholen und den durch Hydratation der Kohlenwasserstoffe oder durch Hydrogenation der Acetone dargestellten Alkoholen.

9. Primäre, secundäre, tertiäre Alkohole. Die neuen Alkohole wurden auch als secundäre Alko-

---

[1] Annales de chimie et de physique, 4. Serie, III, 129 (1864).

[2] Comptes rendus, LV, 53 u. 292 (1862).

[3] Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLIII, 401.

hole bezeichnet und die Theorie derselben führte zur Entdeckung einer dritten Klasse, der tertiären Alkohole. Man kann in der That die Alkohole von dem Methylwasserstoff durch Ersetzung des Wasserstoffs dieses Kohlenwasserstoffs ableiten. Die Substitution eines der vier Aequivalente Wasserstoff durch Chlor erzeugt einen Aether, die Substitution durch die Elemente des Wassers einen Alkohol und es bleiben noch drei Wasserstoffäquivalente. Ersetzt man jetzt eines derselben durch einen Alkoholrest, wie Methyl, Aethyl u. s. w., so erhält man den gewöhnlichen Alkohol und die primären Alkohole. Zwei Kohlenwasserstoff-Substitutionen erzeugen die secundären Alkohole, welche sich von den vorhergehenden dadurch unterscheiden, dass sie nicht im Stande sind, gewisse Reactionen zu erleiden. Drei Kohlenwasserstoff-Substitutionen endlich erzeugen die tertiären Alkohole, womit das Ende der Reaction erreicht ist. Dies ist die von Kolbe aufgestellte Theorie.[1] Sie führte fast unmittelbar Butlerow[2] zur Darstellung des tertiären Butylalkohol durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl. Seitdem sind noch mehrere Alkohole dieser neuen Klasse von demselben Forscher entdeckt worden.

10. Primäre und secundäre Aldehyde (Acetone). Diese Fortschritte in der Theorie der Alkohole wurden durch analoge Entdeckungen in der Theorie der Aldehyde begleitet. Den primären Alkoholen entsprechen die eigentlichen Aldehyde; den secundären Alkoholen entsprechen die secundären Aldehyde oder Acetone, welche namentlich durch die Arbeiten Friedel's[3] charakterisirt worden sind.

---

1 Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXXII, 102 (1864).

2 Butlerow, Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, II, 107 (1864); VIII, 186 (1867).

3 Friedel, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XVI, 310 und 327 (1869). — Die im Text gegebene Interpretation ist nicht genau diejenige Friedel's, sie entspricht indessen

Die Constitution derselben schliesst sich an die der erzeugenden Kohlenwasserstoffe selbst an. Betrachten wir z. B. einen Kohlenwasserstoff, der durch die Vereinigung von wenigstens drei Molekülen einfacher Kohlenwasserstoffe entstanden ist, etwa das Propylen, welches durch die Vereinigung dreier Moleküle Sumpfgas entsteht. Ueben wir auf diesen complexen Kohlenwasserstoff eine gegebene Reaction aus, z. B. die Aufnahme von zwei Aequivalenten Sauerstoff und nehmen wir an, diese Reaction vollziehe sich nur auf Kosten eines der erzeugenden Moleküle. Dieselbe kann auf Kosten der beiden äussern Moleküle stattfinden, welche erst eine vorhergehende Reaction erlitten haben, nämlich die Reaction, welche sie zur Bildung des Propylens vereinigt hat. Man erhält so in beiden Fällen ein und denselben Körper, das Propylaldehyd. Die oxydirende Wirkung kann aber auch in Bezug auf das mittlere Molekül stattfinden, welches bereits durch zwei frühere Reactionen an die äussern Moleküle gebunden ist und so im ganzen drei successive Reactionen erfahren hat. Die resultirende Verbindung, das Aceton, ist von dem Aldehyd verschieden. Die Verschiedenheit zeigt sich namentlich, wenn man eine neue Reaction vornimmt, die auf das mittlere Molekül wirken kann, z.B. eine Oxydation. Diese Reaction spaltet das Aceton in zwei verschiedene kohlenstoffhaltige Säuren, während das Aldehyd nur eine einzige, die Propionsäure, erzeugt.

11. Carbonyle oder Kampher. Analoge Betrachtungen, die sich auf die relative Reihenfolge der Reactionen stützen, veranlassten Berthelot, die Klasse der Carbonyle oder Kampher aufzustellen. Die Carbonyle sind Aldehyde, die sich von unvollständigen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen ableiten, die nicht nur durch Aufnahme von Wasserstoff Alkohole, sondern auch durch Aufnahme von sechs Aequivalenten Wasser zweibasische

---

den von ihm entdeckten Thatsachen und allgemeinen Relationen.

Säuren und durch Aufnahme der Elemente des Wassers einbasische Säuren bilden können. Ihre Constitution lässt sich durch die Annahme erklären, dass sie durch Substitution des Wasserstoffs durch Sauerstoff in dem bereits unvollständig gewordenen Sumpfgasmolekule entstanden sind, welches das Ende der Kette der Moleküle in dem complexen Kohlenwasserstoff bildet. So resultirt die Bildung eines dem Kohlenoxyd analogen Körpers, welcher gleichzeitig die Rolle eines Aldehyds und einer ungesättigten Verbindung spielt, welche aus diesem Grunde fähig ist, die Elemente des Wassers oder jedes äquivalenten Körpers zu binden.

12. Phenole. In dem Steinkohlentheeröl findet sich eine eigenthümliche Verbindung, über deren wahre Natur die Chemiker lange Zeit in Zweifel waren. Die einen betrachteten sie als eine Säure und nannten sie Phenylsäure, die andern fassten sie als Alkohol auf.[1]

Die wahre Function dieses Körpers ist deshalb lange Zeit zweifelhaft geblieben, weil einige seiner Eigenschaften mit denen der Säuren, verschiedene andere mit denen der Alkohole übereinstimmen, während die meisten der Eigenschaften, durch welche sich die gewöhnlichen Säuren und Alkohole unterscheiden, sich beim Phenol nicht wiederfinden.

Er liefert z. B. durch Oxydation weder ein Aldehyd, noch eine Säure. Im Jahre 1860 machte Berthelot[2] den Vorschlag, das Phenol zum Typus einer neuen Klasse von Verbindungen zu machen, die den Alkoholen verwandt sind und denen er den Gattungsnamen Phenole beilegte. Diese Bezeichnung wurde bald von allen Chemikern angenommen und hat sich in der Wissenschaft erhalten, während die neue Klasse von Körpern durch ihre Beziehungen zu den pyrogenen Kohlenwasserstoffen und den Farbestoffen eine immer grössere Bedeutung erlangt hat.

---

[1] Comptes rendus, LXXXIX, 1093 (1874).

[2] Chimie organique fondée sur la synthèse, I, 466.

13. Chinone. Es mag gleich hier bemerkt werden, dass die Phenole sowol einatomige, dem gewöhnlichen Alkohol analoge Körper, als auch mehratomige, dem Glycol und Glycerin vergleichbare Verbindungen umfassen. Die erstern liefern bei ihrer Oxydation weder Aldehyde, noch Säuren, die andern dagegen erzeugen durch indirecte Oxydation einen neuen Typus, den der Chinone, der zuerst von Gräbe[1] unterschieden wurde und deren Studium zur Synthese des Alizarins geführt hat. Dieser neue Typus scheint ein gemischter Typus zu sein, der gleichzeitig an den beiden chemischen Functionen des Phenols und des Aldehyds theilnimmt und durch Hydrogenation richtige Phenole erzeugt.

XI.

Mehratomige Alkohole.

1. Die bisher angeführten Arbeiten beziehen sich im allgemeinen auf die Kohlenwasserstoffe, auf die Alkohole im engern Sinne, auf die flüchtigen Verbindungen und deren Derivate. Indessen bildet die Gesammtheit dieser Substanzen nur einen Theil der organischen Chemie, und zwar den einfachsten und am besten bestimmten, aber auch gleichzeitig den Theil, der sich am weitesten vom Studium derjenigen natürlichen Grundstoffe entfernt, welche die in den organisirten Wesen enthaltenen Flüssigkeiten und die Faser ihrer Gewebe bilden. Die neutralen Fettkörper, die Zuckerstoffe und die eiweissartigen Substanzen stehen ausserhalb dieser ersten Gruppen.

In dem Zeitraum von 1854 — 60 ist indessen eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, durch welche die neutralen Fettkörper und die Zuckerstoffe durch das Band einer gemeinsamen allgemeinen Theorie vereinigt werden. Diese Körper sind jetzt, ähnlich wie die flüchtigen Grundstoffe, in eine be-

[1] Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, XI, 323 (1869).

stimmte systematische Ordnung gebracht worden. Endlich sind die Reactionen, welche zur Aufstellung dieser neuen Theorie geführt haben, schwächer und den bei den Metamorphosen der Materie in den lebenden Wesen wirkenden ähnlicher, als die heftigen Reactionen, die man im allgemeinen bei dem Studium der eigentlichen Alkohole anwenden musste.

2. Analytische Constitution der neutralen Fettkörper. Die Untersuchungen über die Synthese der neutralen Fettkörper bilden den Ausgangspunkt dieser neuen Relationen.

Chevreul hatte durch seine Entdeckungen den Ansichten der Chemiker über die analytische Constitution der neutralen Fettkörper eine bestimmte Gestalt gegeben und die Beziehungen nachgewiesen, welche zwischen diesen unmittelbaren Grundstoffen und ihren Zersetzungsproducten, den Fettsäuren und dem Glycerin, stattfinden. Nachdem er eine Darstellung der Hauptresultate seiner Untersuchungen gegeben und das von ihm erreichte Ziel näher bestimmt hatte, bezeichnete Chevreul in folgender Weise den Gegenstand der zukünftigen Untersuchungen, ohne zu verschweigen, wie sehr entfernt und zweifelhaft ihm der Erfolg dieser neuen Arbeiten schien: „Wir haben gesehen, dass das Phocänin und das Butyrin, welches keine Säuren sind, wenn man sie mit Kali behandelt, Säuren und Glycerin geben; ... die vegetabilischen Aether, welche als Verbindungen von Säuren und Alkoholen angesehen werden, zeigen analoge Eigenschaften. Es sind keine Säuren; wenn man sie mit Kali behandelt, verwandeln sie sich in Alkohole und Säuren.... Nach diesen Analogien muss man das Phocänin und das Butyrin als Verbindungen von Säuren mit wasserfreiem Glycerin oder vielmehr mit einer aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff gebildeten Substanz betrachten, welche in Verbindung mit Wasser das Glycerin bildet. Lässt man die Beziehung gelten, welche ich zwsichen der unmittelbaren Zusammensetzung der vegetabilischen

Aether und derjenigen des Phocänins und des Butyrins aufgestellt habe, so kann man nicht umhin, dieselbe auf das Stearin und das Oleïn auszudehnen, denn dieselben zeigen in ihrem Verhalten mit dem Phocänin und dem Butyrin die grösste Analogie ..., nicht nur, wenn man sie der Wirkung der Alkalien aussetzt, sondern auch in ihren andern Reactionen." Indem Chevreul diese Beziehungen genau formulirte, hielt er es doch für nothwendig, die Erklärung der Verseifung unter zwei wesentlich verschiedene Gesichtspunkte zu fassen: „a. In der Hypothese, nach welcher die verseifungsfähigen Fettkörper als unmittelbar aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet betrachtet werden; b. in der Hypothese, nach welcher sie als unmittelbar aus Fettsäuren und einem Körper gebildet betrachtet werden, der durch Aufnahme von Wasser Glycerin bildet." Dann fügte er folgende, dem damaligen Zustand der Wissenschaft entsprechenden Worte hinzu: „Die Conjecturen ... über die Anordnung der Elemente, welche verschiedene Arten von Fettkörpern constituiren, sind, ich gestehe es, Hypothesen, die sich noch nicht vollkommen erweisen lassen."[1]

Infolge der Arbeiten, durch welche vor dreissig Jahren die Theorie der eigentlichen Alkohole begründet wurde, betrachtete man allgemein das Glycerin als eine Art Alkohol. Unterstützt wurde diese Ansicht durch die Experimente von Pelouze über die Bildung der Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure.[2] Trotzdem blieb der wahre Charakter des Glycerins unbestimmt und dunkel; das Glycerin unterschied sich durch seinen bedeutenden Sauerstoffgehalt sehr von allen zu jener Zeit bekannten Alkoholen; ausserdem war es trotz des fortgesetzten Untersuchens und vielfachen Analysen der natürlichen Fettkörper nicht ge-

[1] Recherches sur les corps gras, S. 444 fg. (1823).
[2] Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXIII, 21 (1836). — Comptes rendus, XXI, 720 (1845).

lungen, für sie eine ähnliche Theorie und ähnliche Formeln aufzustellen, wie für die eigentlichen Aether. Die Unsicherheit der Ansichten ward noch durch den Umstand erhöht, dass man nicht im Stande war, irgendeinen wahren mit den natürlichen Fetten identischen neutralen Fettkörper künstlich darzustellen.[1]

3. Synthese der neutralen Fettkörper. Alle diese dunkeln Punkte sind jetzt aufgeklärt. Durch die Synthese haben die analytischen Arbeiten ihren endgültigen Abschluss gefunden, ist der Charakter des Glycerins bestimmt, die Formel und die Constitution der neutralen Fettkörper fixirt worden, indem die Möglichkeit der künstlichen Darstellung nachgewiesen wurde.[2] Die Resultate, welche die Synthese erreicht hat, sind um so bestimmter, als sie durch directe Methoden und mit Hülfe des regelmässigen Spiels der gegenseitigen Affinitäten zwischen den organischen Körpern erhalten worden sind. Das einzige neue Element, welches hinzukommt, um die geringe Stärke dieser Affinitäten zu compensiren, ist die Anwendung der Zeit. Allein gerade durch diesen Umstand nähert sich die künstliche Darstellung der neutralen Fettkörper noch mehr den Bedingungen, die mit der Natur der organischen Wesen harmoniren.

---

[1] Pelouze und Gelis hatten allerdings eine Verbindung dargestellt, welche sie Butyrin nannten. Allein dieser Körper enthielt je nach der Art seiner Darstellung als wesentlichen Bestandtheil Chlor oder Schwefelsäure, die man nicht ausscheiden konnte, da man die theoretische Rolle derselben nicht kannte. Dieser durch gleichzeitige Einwirkung der Buttersäure und Chlorwasserstoffsäure (oder Schwefelsäure) auf Glycerin gebildete Körper ist gleichzeitig ein Derivat dieser beiden Säuren. Er ist, wie durch weitere Versuche bewiesen worden, ein Butyro-Chlorhydrin oder ein Butyro-Sulfurin, aber nicht ein wahres Butyrin, das ausschliesslich aus Buttersäure und Glycerin gebildet ist, wie das natürliche Butyrin.

[2] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXI, 216 (1854).

Geht man z. B. wieder vom Glycerin und den Fettsäuren, etwa der Stearinsäure aus, so genügt es, dieselben mehrere Monate lang in Berührung zu lassen, um die Vereinigung derselben herbeizuführen. Dies Resultat beweist das Vorhandensein der gegenseitigen Affinitäten, welche die beiden Körper zu vereinigen bestrebt sind. Allein die Menge des so erzeugten Stearins ist ausserordentlich gering. Um sie zu vermehren, ist es nöthig, die Affinitäten durch Wirkung der Wärme zu erhöhen. Bei 100 Grad erhält man eine beträchtlichere Menge von Stearin, allein es ist immer noch nöthig, die Wirkung mehrere Wochen lang dauern zu lassen. Bei 200 Grad dagegen genügen einige Stunden der Berührung, um eine erhebliche Menge von Glycerin und Stearinsäure zu vereinigen. Man erhält so ein Stearin, welches neutral ist, wie das natürliche Stearin, und wie jenes durch Verseifung in Stearinsäure und Glycerin theilbar. Man hat also offenbar das erwünschte Resultat erreicht.

Bei genauerer Untersuchung dieses ersten künstlichen Stearins erkennt man indessen, dass es nicht mit dem natürlichen Stearin identisch ist. Seine Zusammensetzung ist in jeder Beziehung mit derjenigen der Aether des gewöhnlichen Alkohol vergleichbar, es unterscheidet sich dagegen vom natürlichen Stearin dadurch, dass es weniger Fettsäure, aber mehr Glycerin enthält.

So ergibt sich die Nothwendigkeit neuer Versuche, in denen man die Producte der ersten als Ausgangspunkt nimmt. Man lässt auf den zuerst erhaltenen neutralen Körper von neuem Stearinsäure einwirken. Operirt man unter denselben Bedingungen der Zeit und der Temperatur, wie im ersten Falle, so erhält man ein zweites Stearin. Es ist neutral, wie das erste, unterscheidet sich jedoch von ihm dadurch, dass es die doppelte Menge der Fettsäure mit derselben Menge Glycerin verbunden enthält. Dies ist eine unerwartete Thatsache, für die es nichts Analoges in der Theorie der Aether gibt. Dennoch ist die neue Verbindung

nicht in dem natürlichen Stearin identisch, denn das letztere liefert eine grössere Menge Stearinsäure, als die, welche der künstliche Körper enthält.

Man muss daher noch einmal die Stearinsäure auf das zweite künstliche Stearin einwirken lassen. Die beiden Körper treten in der That in Verbindung. Sie erzeugen ein drittes Stearin, welches neutral ist, wie die beiden ersten, in welchem aber die Menge der Fettsäure die dreifache von der im ersten Stearin enthaltenen Menge ist. Jetzt ist man am Ziel angekommen. Die neue Verbindung ist mit dem natürlichen Stearin vollkommen identisch. Erhöht wird noch das Interesse dieser künstlichen Darstellung, da die Processe, durch welche sie ausgeführt worden ist, eine allgemeine Methode bilden. Sie ist zur Erzeugung aller übrigen natürlichen Fettkörper anwendbar. So lassen sich das Stearin, Margarin, Oleïn, Butyrin, Phocänin, kurz alle nähern Bestandtheile der Thierfette und Pflanzenöle auf synthetischem Wege reproduciren.

Eine für die Philosophie der Wissenschaften wesentliche Bemerkung mag hier eine Stelle finden. Um die Reproduction einer natürlichen Verbindung zu erreichen,. ist es oft nöthig, ein ganzes System aufzustellen, welches sich auf die Darstellung künstlicher Körper gründet. Die Untersuchung dieser künstlichen Körper führt zur Kenntniss der allgemeinen Gesetze der Constitution der natürlichen Körper und zur Auffindung des Weges, auf welchem das analytische und synthetische Studium derselben mit einiger Hoffnung auf Erfolg verfolgt werden kann. Umgekehrt bietet der Erfog einer speciellen Synthese jedesmal dann eine besondere Fruchtbarkeit, wenn sie sich als Folge der Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes ergibt. Diese Reflexion lässt sich in treffender Weise auf die Methoden anwenden, auf welche sich die künstliche Darstellung der natürlichen Fettkörper stützt. Die Arbeiten, welche zu diesem Resultat geführt haben, bilden gleichzeitig die Grund-

lage einer neuen allgemeinen Theorie, nämlich der Theorie der mehratomigen Alkohole.

4. Das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol. Es ist im Vorhergehenden bemerkt worden, dass das Glycerin die Eigenschaft hat, sich mit den Fettsäuren in drei Verhältnissen zu verbinden und so drei Reihen neutraler Verbindungen zu erzeugen. Dieselbe Fähigkeit beobachtet man zwischen dem Glycerin und einer beliebigen Säure und man erhält so drei allgemeine Reihen von Verbindungen, die in allen ihren Eigenschaften den Aethern vergleichbar sind. Man kann ebenso das Glycerin mit den Wasserstoffsäuren combiniren und eine Reihe von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoffverbindungen u. s. w. erhalten, welche neutral, wie die Aether, und immer nach demselben allgemeinen Gesetz gebildet sind, wie die Verbindungen des Glycerins mit den Fettsäuren.

Aus diesen Thatsachen sieht man, dass der Alkohol zu dem Glycerin in derselben Beziehung steht, wie die Salpetersäure zur Phosphorsäure. Die erstere Säure ist einbasisch, die andere dreibasisch. Denn die Salpetersäure bildet mit den Basen nur eine einzige Reihe von Salzen, die einbasischen Nitrate, während die Phosphorsäure mit den Basen drei verschiedene Reihen von Salzen bildet. Ebenso bildet der Alkohol mit den Säuren nur eine einzige Reihe von neutralen Verbindungen, die Aether, welche durch Vereinigung von einem Aequivalent Alkohol und einem Aequivalent Säure unter Austritt von zwei Aequivalenten Wasser gebildet werden. Das Glycerin dagegen bildet mit den Säuren drei verschiedene Reihen neutraler Verbindungen, welche alle den Aethern vergleichbar sind, aber durch die Vereinigung eines einzigen Aequivalents Glycerin mit einem, zwei, oder drei Aequivalenten Säure unter Austritt von zwei, vier, sechs Aequivalenten Wasser gebildet werden.

Ausserdem führt aber noch diese Theorie zu einer neuen Consequenz, für die es bei den alten Alkoholen

nichts Analoges gibt und die den Reichthum der Verbindungen, die aus dem Glycerin gebildet werden, bedeutend vermehrt. Anstatt nämlich das Glycerin mit zwei oder drei Aequivalenten derselben Säure zu vereinigen, kann man neutrale Verbindungen erzeugen, indem man ein Aequivalent Glycerin mit zwei und selbst mit drei verschiedenen Säuren vereinigt. Man erhält so complexe Substanzen, die um so bemerkenswerther sind, da man bei der Untersuchung der natürlichen Fettkörper ähnlichen begegnet. So entsteht eine fast unbegrenzte Mannichfaltigkeit von Verbindungen, die durch die Vereinigung des Glycerins mit einer geringen Anzahl von einfachen Verbindungen entstehen.

Alle diese Thatsachen lasssen sich in einem Wort zusammenfassen: das Glycerin ist ein dreiatomiger Alkohol.[1]

Nachdem so die wahre Natur des Glycerins durch das Experiment aufgeklärt ist, braucht man nur auf diesen dreiatomigen Alkohol die verschiedenen Reactionen anzuwenden, welche der gewöhnliche Alkohol durch Säuren, Oxydationsmittel, Reductionsmittel u. s. w. erleidet, um so durch ein allgemeines regelmässiges Verfahren eine Menge von Verbindungen zu erzeugen, die den Verbindungen des gewöhnlichen Alkohols vergleichbar, aber ungleich mannichfaltiger sind.

5. Die gemischten Functionen. Betrachten wir den Begriff eines dreiatomigen Alkohols etwas eingehen-

---

[1] Die Thatsachen und allgemeinen Ideen dieser ganzen Theorie wurden zum ersten mal entwickelt von Berthelot, Comptes rendus XXXVIII, 668 u. 672 (1854). — Man vergleiche auch Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLI, 317 (1854); XLVII, 351 (1856); LII, 428 (1858). — Chimie organique fondée sur la synthèse I, 440; II, 24, 131, 163 fg. — Leçons sur les principes sucrés, 214, 224, 227 fg. (Paris 1862.)

Was die Bezeichnungen mehratomiger, dreiatomiger Alkohol u. s. w. betrifft, so wurden sie zuerst vom Verfasser in der Abhandlung über die Mannitverbindungen gebraucht. — Vgl. Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LII, 428.

der.[1] Ein dreiatomiger Alkohol, sagen wir, ist drei innig miteinander verbundenen Molekülen eines einatomigen Alkohol äquivalent. Er kann jede Reaction eines einatomigen Alkohol einmal oder auch zweimal und dreimal nacheinander zeigen, oder auch zwei oder drei verschiedene Reactionen, die sich eine nach der andern vollziehen. Dieser allgemeine Satz von den mehrfach wiederholten Reactionen enthält die ganze Theorie der mehratomigen Alkohole. Man kann sie leicht in einem mathemathischen Ausdruck bringen.

Es sei a einatomiger Alkohol und b, b′, b″ seine Derivate, die nach einer bestimmten Gleichung gebildet sind, welche für b, b′, b″ dieselbe oder verschieden sein kann:

$$a + x - y = b$$
$$a + x' - y' = b'$$
$$a + x'' - y'' = b''.$$

Ein dreiatomiger Alkohol wird dann durch die Formel

$$(a + a + a) = T$$

ausgedrückt und liefert:

1. Primäre Derivate, entsprechend der Formel $b + 2a$, d. h.

$$T + x - y;\ T + x' - y';\ T + x'' - y''$$

2. Secundäre Derivate, entsprechend der Formel $b + b' + a$, d. h. $T + (x - y) + (x' - y')$. Man kann die secundären Derivate als unmittelbare Derivate der primären auffassen, insofern diese selbst die Rolle von Alkoholen spielen.

3. Tertiäre Derivate, entsprechend der Formel $b + b' + b''$, d. h.

$$T + (x - y) + (x' - y') + (x'' - y'')$$

---

[1] Vgl. die oben genauer citirten Abhandlungen, sowie die „Chimie organique fondée sur la synthèse“ und die „Leçons sur les principes sucrés“ (1858—62).

Diese tertiären Derivate kann man auf die secundären Derivate beziehen, indem man diese selbst als einatomige Alkohole betrachtet, oder auch auf die primären, indem man diese als zweiatomige Alkohole betrachtet. Als eine neue Consequenz, die bereits in den oben citirten Arbeiten aufgestellt wurde, ergibt sich hier ein neuer Begriff, nämlich der Begriff der Körper mit gemischter oder complexer Function. Die primären Derivate erfüllen zwei Functionen, nämlich die neue Function, welche eine Folge der sie erzeugenden Reaction ist, und die Function eines zweiatomigen Alkohol, eine Folge der unvollständig ausgeübten Reactionsfähigkeit des Glycerins. Es sind z. B. gleichzeitig Aether und zweiatomige Alkohole, d. h. Alkoholäther oder auch Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Alkoholbasen u. s. w.

Die secundären Derivate können zwei oder drei vereinigte Functionen repräsentiren, je nachdem sie durch zwei ähnliche oder verschiedene Reactionen entstanden sind: die so entstehenden Derivate sind Diäther-Monalkohole, Dialdehyd-Monalkohole, Disäure-Alkohole (zweibasische Säuren), Diamin-Alkohole, oder auch Säure-Aether-Alkohole, Aldehyd-Aether-Alkohole u. s. w.

Die tertiären Derivate endlich können je nach der Natur der Reactionen, welche sie erzeugen, gleichzeitig zwei oder drei Functionen erfüllen. Solche Derivate sind die Säure-Diäther, Säure-Aldehyde, Säure-Basen, welche zwei scheinbar widersprechende Functionen in sich vereinigen u. s. w.

So ergab sich der Begriff der gemischten oder complexen Functionen als eine unmittelbare Consequenz der Entdeckung der mehratomigen Alkohole. Er ist frei von jeder auf die Radicale oder Formeln gestützte Hypothese.

Man kann diesen Begriff durch verschiedene Arten der Nomenclatur und der Bezeichnungsweise ausdrücken. Allein dieser Ausdruck bringt nichts Neues zu der all-

gemeinen Idee, für welche er dient, hinzu und ist, ich wiederhole es, unabhängig von derselben.

6. Die Zuckerstoffe mehratomige Alkohole. Die Consequenzen dieser Theorie fanden bald eine weitere Ausbildung und dienten als Grundlage für neue Experimente und Entdeckungen. Ein Theil der hierher gehörigen Untersuchungen diente zur Verallgemeinerung der Theorie und Anwendung derselben auf das Studium einer grossen Anzahl glycerinartiger Substanzen, wie Mannit, Dulcit, Pinit, Quercit, Glycose, Erythrit u. s. w. kurz die meisten natürlichen Zuckerstoffe. Alle diese Körper verhalten sich wie das Glycerin, sie sind ebenfalls mehratomige Alkohole. Wir werden bald auf diese neue Reihe von Thatsachen, deren Entdeckung bis in das Jahr 1855 zurückgeht, zurückkommen.[1]

Andere Arbeiten, die nach der Entdeckung des mehratomigen Charakters der Zuckerstoffe ausgeführt wurden, führten zur Entdeckung bestimmter Beziehungen zwischen dem Glycerin und den eigentlichen flüchtigen Substanzen. Sie brachten dieselben mit denselben Kohlenwasserstoffen in Verbindung, wie die alten Alkohole. Es mag nur bemerkt werden, dass das Glycerin leicht in Propylen verwandelt werden kann.[2] Zwischen diesen Kohlenwasserstoff einerseits und den Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffäthern des Glycerins andererseits hat man ähnliche Relationen nachgewiesen, wie diejenigen, welche zwischen dem Propylen und seinen Chlor- und Bromderivaten stattfinden.[3]

---

[1] Berthelot, Comptes rendus, XLI, 452 (1855). — Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLVII, 297 (1856). — Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 165. — Leçons sur les principes sucrés u. s. w.

[2] Berthelot und de Luca, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLIII, 257 (1855).

[3] Berthelot und de Luca, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLVIII, 320 (1856); LI, 58 (1857).

Diese Relationen führten dann bald zur Synthese des Glycerins selbst.[1]

Diese allgemeinen Begriffe erhielten alsbald unter den Händen anderer Forscher eine neue fruchtbare Weiterentwickelung.

7. Die Glycole. Die Existenz des dreiatomigen Alkohols Glycerin neben dem einatomigen gewöhnlichen Alkohol brachte Wurtz auf den Gedanken[2] „dass zwischen dem Glycerin und dem Alkohol Zwischenglieder existiren müssten, deren Molekul zweiatomig sei und die .... den zweibasischen Säuren entsprechen würden. Diese zweiatomigen Alkohole würden durch Vereinigung mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure Verbindungen bilden, welche zwischen den Aethern und den neutralen Fettkörpern stehen.“ Diese Vermuthung ist durch das Experiment bestätigt worden. Dem so dargestellten Alkohol wurde der Name Glycol beigelegt, weil es sich in seinen Eigenschaften gleichzeitig dem Alkohol und dem Glycerin nähert, zwischen welchen beiden Körpern er seine Stelle hat.

Von Derivaten dieses Körpers wurden namentlich seine zusammengesetzten Aether, seine Säurederivate, sowie sein einfacher Aether untersucht. Der letztere, sonst Aethylenoxyd genannt, ist besonders bemerkenswerth durch seine ausserordentliche Fähigkeit, in Reaction zu treten sowie durch sein Bestreben, condensirte Typen zu bilden.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Glycol durch die synthetischen Beziehungen, welche durch seine Darstellung zwischen den Kohlenwasserstoffen und den zweiatomigen Alkoholen hergestellt werden. Man erhält das Glycol aus Aethylenbromid, welches den Di-

---

[1] Wurtz, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LI, 94 (1857). — Friedel und da Silva, Comptes rendus, LXXVI, 1594 (1873).

[2] Comptes rendus, XLIII, 199 (Juli 1826). — Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LV, 400 (1859).

bromwasserstoffäther desselben vorstellt. Hieraus ergibt sich eine allgemeine Methode zur Darstellung der zweiatomigen Alkohole aus den Chloriden, Bromiden u. s. w. der Kohlenwasserstoffe.

8. Verschiedene mehratomige Alkohole. Es ist seitdem nachgewiesen und durch zahlreiche Versuche bestätigt worden, dass jedem Kohlenwasserstoff nicht nur ein einatomiger Alkohol entspricht, welcher zwei Aequivalente Sauerstoff mehr enthält, sondern auch ein zweiatomiger Alkohol, welcher vier Aequivalente Sauerstoff mehr enthält. Eine ähnliche Verallgemeinerung der Formel des Glycerins führt zu der Annahme, dass für jeden Kohlenwasserstoff ein correspondirender dreiatomiger Alkohol existirt, der sich vom Kohlenwasserstoff durch einen Mehrgehalt von sechs Aequivalenten Sauerstoff unterscheiden würde. Von diesen Alkoholen ist jedoch bis heute nur einer mit voller Bestimmtheit dargestellt worden.[1] Ebenso lieferte der Erythrit[2] den Typus eines vieratomigen Alkohols, welcher acht Aequivalente Sauerstoff enthält.

Wie bereits erwähnt wurde, entdeckte Berthelot schon im Jahre 1855, ein Jahr vor der Entdeckung des Glycols, Alkohole einer höhern Ordnung, d. h. er fand sich durch bestimmte Untersuchungen in die Lage versetzt, den Zuckerstoffen unerwarteterweise den Charakter von solchen Alkoholen beizulegen. Erinnern wir augenblicklich nur an den Mannit, welcher den Typus eines sechsatomigen Alkohols[3] liefert, welcher zwölf Aequivalente Sauerstoff enthält.

---

[1] Stycerin, von Grimaux dargestellt. Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, XX, 118 (1873).

[2] Die chemische Function des Erythrits als eines vieratomigen Alkohols wurde von Berthelot nachgewiesen, die wahre Formel desselben wurde dagegen erst durch die Arbeiten von de Luynes aufgestellt. Annales de chimie et de phys., 4. Serie, II, 385 (1864).

[3] Berthelot, Chimie organique, fondée sur la synthèse, II, 165. — Leçon sur les principes sucrés, 262. — Ueber

In folgenden Formeln sind diese Beziehungen zusammengestellt:

Kohlenwasserstoffe: $C_{2n} H_{2n+2}$.
Einatomige Alkohole: $C_2 H_4 O_2$ und $C_{2n} H_{2n+2} O_2$.
Zweiatomige Alkohole: $C_4 H_6 O_4$ und $C_{2n} H_{2n+2} O_4$ (Glycol).
Dreiatomige Alkohole: $C_6 H_8 O_6$ und $C_{2n} H_{2n+2} O_6$ (Glycerin).
Vieratomige Alkohole: $C_8 H_{10} O_8$ und $C_{2n} H_{2n+2} O_8$ (Erythrit).
Fünfatomige Alkohole: $C_{10} H_{12} O_{10}$ und $C_{2n} H_{2n+n} O_{10}$.
Sechsatomige Alkohole: $C_{12} H_{14} O_{12}$ und $C_{2n} H_{2n+2} O_{12}$ (Mannit).

Man hat nicht allein die den normalen Alkoholen correspondirenden mehratomigen Alkohole dargestellt, sondern es existiren solche Alkohole für die verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen, auch solche, die den Hydraten entsprechen (Terpin, Allylhydrate u. s. w.); endlich sind die mehratomigen Phenole ebenso mannichfaltig und wichtig, wie die Alkohole selbst.

Jeder mehratomige Alkohol erzeugt durch Combination, Deshydratation, Condensation, Reduction, Oxydation u. s. w. zahllose Derivate. Die Zahl dieser Körper ist so gross, dass wir darauf verzichten müssen, hier auch nur eine gedrängte Uebersicht der Arbeiten zu geben, welche über dieselben handeln. Wir beschränken uns darauf, ausser den bereits angeführten Namen die von Reboul[1], Laurenço[2], Maxwell Simpson[3],

---

das Historische über die Formel des Mannits vgl. Comptes rendus, LV, 499.

[1] Glycidäther, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LX, 5 (1860). — Berthelot, ebend., LII, 450 (1858).

[2] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXVII, 257 (1863). Condensirte Typen.

[3] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXI, 224 (1861). Synthese der Bernsteinsäure, LXVIII, 217. — Dreibasische Säuren (1863).

Wanklyn und Erlenmeyer [1], Perkin [2], Kekulé [3], und Grimaux [4] zu erwähnen, ohne von zahlreichen andern Gelehrten zu reden.

Dagegen müssen wir uns mit den Zuckerstoffen wegen ihrer physiologischen Wichtigkeit eingehender beschäftigen.

XII.

Die Zuckerstoffe.

1. Zur Zeit der ersten Entwickelung der modernen Chemie vereinigte man das Oelsüss oder Glycerin, den Mannazucker oder den Mannit und die eigentlichen Zuckerarten zu einer einzigen Gruppe, da man beim ersten Blick eine grosse Uebereinstimmung im Verhalten dieser Körper bemerkte. Alle sind neutral, sehr leicht löslich in Wasser, wenig oder gar nicht flüchtig, von zuckerartigem Geschmack, leicht zerstörbar durch Säuren und Alkalien. Diese gemeinsamen, übrigens wenig bestimmten Charakter waren die Ursache, weshalb man die genannten Körper zu einer Gruppe vereinigte. Bei eingehenderm Studium dieser Körper schienen indessen alsbald diese Uebereinstimmungen von geringerm Werthe zu sein, als man ursprünglich angenommen hatte. Man gewann die Ansicht, dass sie mehr in äusserlichen Erscheinungen, als in einer tiefern, sachlichen Aehnlichkeit ihren Grund hatten. Nach der Zusammensetzung und den Reactionen dieser Körper schien es

---

[1] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXV, 364 (1862). Reduction des Mannits.

[2] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XV, 448. Derivate des Salicylaldehyds, complexe Function (1868). — Journal of the Chemical Society, 2. Serie, VI, 53 (1866).

[3] Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXVI, 128 (1872). Butylenglycol, durch Condensation von Aldehyd dargestellt. — Wurtz, Sur l'aldol, Comptes rendus, LXXIV, 1361 (1872).

[4] Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXVI, 331 (1872).

allerdings, als ob sie in ganz verschiedene Kategorien gehörten. Man erkannte dass die eigentlichen Zuckerarten, z. B. der Rohrzucker und der Traubenzucker Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind, in denen die beiden letztern Elemente in demselben Verhältnis enthalten sind, wie im Wasser. Unter dem Einfluss von Fermenten verwandelten sich diese Körper schnell in Alkohol und Kohlensäure; sie waren fähig, sich nach Art der schwachen Säuren mit starken Basen zu verbinden. Endlich waren sie nicht zu verflüchtigen. Der Mannit unterschied sich von den Zuckerarten dadurch, dass er mehr Wasserstoff enthält, als erforderlich ist, um mit dem Sauerstoff Wasser zu bilden, sowie durch den Umstand, dass die Fermente keine Wirkung auf ihn ausübten. Das Glycerin endlich, mit noch höherm Wasserstoffgehalt, als der Mannit, konnte durch Einwirkung der Wärme verflüchtigt werden. Seine Darstellung aus den Fettkörpern, in denen es mit Säuren verbunden zu sein schien, sowie seine Fähigkeit, Säuren zu neutralisiren, unterschied das Glycerin noch mehr von den vorhergehenden Körpern und brachte es in eine nähere Beziehung zu den eigentlichen Alkoholen.

2. Indessen sind die Eigenschaften des Glycerins, des Mannits und der Zuckerarten allerdings unähnlich, aber doch nicht widersprechend. Eine neue eingehende Untersuchung, die im Anschluss an die Arbeiten über die Synthese der Fettkörper unternommen wurde, setzte Berthelot in den Stand, eine engere Beziehung dieser verschiedenen Zuckerstoffe aufzustellen. Es ist heute nachgewiesen, dass sie sämmtlich die Reactionen und Fundamentaleigenschaften besitzen, die man früher nur einigen von ihnen zugeschrieben hatte. Alle diese Substanzen sind nicht nur, wie oben gesagt wurde, neutral, in Wasser leicht löslich, durch Wärme, Alkalien, Salpetersäure in gleicher Weise zersetzbar. Die Wichtigkeit dieser allgemeinen Analogien könnte allerdings bestritten werden. Aber der im Aequivalent

aller dieser Zuckerstoffe enthaltene Kohlenstoff ist ein Vielfaches von 6, alle bilden mit starken Basen übereinstimmende Verbindungen. Alle zeigen unter dem Einfluss wasserentziehender Agentien das Bestreben, humusartige Verbindungen zu erzeugen. Ausserdem hat man nachgewiesen, dass die Zuckerarten, der Mannit, das Glycerin u. s. w. unter geeigneten Bedingungen dieselben Gärungserscheinungen[1] zeigen können, indem sie dieselben bestimmten Producte, Alkohol, Milchsäure, Buttersäure u. s. w. erzeugen. Endlich, und dies ist der wichtigste Punkt, ist nachgewiesen worden, dass alle diese Zuckerstoffe sich in mehrern Verhältnissen mit Säuren verbinden und neutrale Verbindungen erzeugen können, welche den Fettkörpern analog sind und nach denselben Fundamentalgesetzen gebildet sind.[2]

Kurz, alle diese Substanzen sind mehratomige Alkohole und es steht fest, dass die Zuckerstoffe und ihre Derivate gerade so eine natürliche Gruppe von chemischen Verbindungen bilden, wie die Derivate der Kohlenwasserstoffe und der eigentlichen Alkohole. Diese neue Gruppe ist um so wichtiger, als die Körper, welche sie umfasst, in den organischen Wesen ausserordentlich verbreitet sind. Sie entstehen direct durch Umwandlung der unlöslichen Stoffe, aus denen die vegetabilischen und die meisten thierischen Gewebe bestehen. Ihre Reactionen zeigen häufig eine auffallende Uebereinstimmung mit den chemischen Erscheinungen, welche sich in den lebenden Wesen vollziehen. Viele von ihnen und ihren Derivaten finden sich in denselben als unmittelbar natürliche Grundstoffe. Man darf sogar hoffen, dass viele andere Verbindungen dieser Art, die zuerst künstlich auf synthetischem Wege dargestellt

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, L, 322 (1857). — Ebend. 369.

[2] Berthelot, Comptes rendus, XLI, 452 (1855) und 3. Buch der Chimie organique fondée sur la synthèse. — Leçons sur les principes sucrés (1862).

worden sind, einst auf analytischem Wege in den Organen dieser Wesen aufgefunden werden.

Auf diese Weise ist die Alkoholtheorie für ein sehr umfangreiches Gebiet von Wichtigkeit geworden. Die Anwendung derselben auf die Zuckerstoffe verdient eine ganz besondere Aufmerksamkeit. Denn sie hat die Theorien der organischen Chemie, welche bis dahin auf die Kohlenwasserstoffe und die flüchtigen Verbindungen beschränkt waren, in ein neues Gebiet übertragen, welches in engern Beziehungen zu den Umwandlungen steht, welche die Materie in den lebenden Wesen erfährt.

3. Werfen wir einen Rückblick auf diese neuen Fortschritte der organischen Chemie. Der Mannit bildet den Ausgangspunkt derselben. Der Mannit, sagen wir, ist ein sechsatomiger Alkohol. Aus diesem Grund liefert er nicht nur die sechs normalen Reihen von Verbindungen, welche die Theorie erfordert, sondern er kann auch durch Austritt der Elemente des Wassers ein Derivat, das Mannitan, erzeugen, welches ebenfalls noch in seinen Verbindungen die Rolle eines mehratomigen Alkohols spielt.[1] Unter den zahlreichen Derivaten des Mannit ist ein besonders bemerkenswerthes, nämlich sein erstes Oxydationsproduct, ein Körper von der Zusammensetzung der direct gährungsfähigen Zuckerarten. Er besitzt eine complexe Function, denn er ist gleichzeitig ein fünfatomiger Alkohol und ein einatomiger Aldehyd.[2] Wenn man beobachtet, dass die Glycose durch Wasserstoffaufnahme wieder Mannit bildet, so kann man dieselbe complexe Function eines Alkohlaldehyds den meisten natürlichen Glycosen zuschreiben.

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLVI, 85 (1856). — Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 165. — Leçons sur les principes sucrés, 262. — Die Beziehungen zwischen den Mannit- und Mannitanderivaten wurden von Bouchardat untersucht, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXVII, 210 (1872).

[2] Berthelot, Leçons sur les principes sucrés, S. 327 (1862).

So erscheinen die Glycosen als complexe Functionen und fügen sich in das allgemeine System der Chemie ein. Die Unterscheidung derselben in isomere Körper entspricht der Existenz mehrerer mit dem Mannit isomeren Alkohole.

4. Ein solcher Körper ist der Dulcit, der besonders durch die Eigenschaft charakterisirt ist, unter dem oxydirenden Einfluss der Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, während der Mannit die isomere Zuckersäure liefert. Der Dulcit[1] ist ein sechsatomiger Alkohol, wie der Mannit, dessen wesentliche Eigenschaften und Reactionen er wiederholt. Durch Oxydation erzeugt er eine eigenthümliche Glycose, die zugleich ein Aldehyd und ein fünfatomiger Alkohol ist. Umgekehrt erzeugt die Hydrogenation der Galactose, eines Derivats des Milchzuckers, synthetisch den Dulcit.[2] So schliessen sich zwei durch ihr natürliches Vorkommen besonders wichtige Reihen an den Mannit und an den Dulcit als die erzeugenden Alkohole an. Folgende Körper bilden die Hauptglieder dieser Reihen[3]:

Körper, welche Schleimsäure liefern:	Körper, welche Zuckersäure liefern:
Dulcit $C_{12} H_{14} O_{12}$	Mannit $C_{12} H_{14} O_{12}$
Milchglycose oder Galactose $C_{12} H_{12} O_{12}$	Levulose, gewöhnliche Glycose (Traubenzucker) $C_{12} H_{12} O_{12}$
Milchzucker; Melitose $C_{24} H_{22} O_{22}$	Saccharose od. Rohrzucker
Lösliche Gummiarten	Trehalose u. s. w. $C_{24} H_{22} O_{22}$
Unlösliche und schleimige Gummiarten.	Dextrin
	Stärkemehl und Holzfaser.

[1] Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthèse; II, 207 und Bouchardat, ebend. S. 145.

[2] G. Bouchardat, Chimie organique fondée sur la synthèse, S. 74.

[3] Chimie organique fondée sur la synthèse, II, 240.

Nachdem die Constitution der Zuckerarten aufgeklärt war, rief sie neue Entdeckungen hervor, durch welche die Relationen der Zuckerarten unter sich und zu den Körpern, durch deren Umwandlung sie entstehen, vervollständigt wurden.

5. Saccharide und Glycoside. Man bezeichnet mit diesem Namen Körper, welche die Eigenschaft besitzen, unter der Einwirkung gewisser Agentien unter Wasseraufnahme sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Diese Körper finden sich in den Rinden, Wurzeln, Blättern, Früchten, Samen und Flüssigkeiten von vielen Pflanzen. Zu dieser Gruppe gehören die meisten Extractiv- und Bitterstoffe, verschiedene Gummiharze, mehrere tanninartige Körper, einige Farbestoffe, eine Anzahl der wirksamsten Heilmittel, endlich das Salacin, Amygdalin, Phloridzin und analoge Verbindungen, sämmtlich vollkommen bestimmte Körper.

Die Constitution dieser Verbindungen hat den Gegenstand zahlreicher Discussionen gebildet. Namentlich hat man über den Ursprung des Zuckers gestritten, welcher sich durch Umwandlung derselben bildet. Mehrere Chemiker waren der Ansicht, dass die ursprüngliche Substanz, indem sie Zucker erzeugt, vollkommen durch die Zerlegung, die sie erleidet, zerstört werde. Nach dieser Ansicht existirt zwischen den Derivaten und dem erzeugenden Körper keine nothwendige und von den zersetzenden Reagentien unabhängige Beziehung.

Andererseits kann man behaupten, dass diese Zerlegung in den meisten Fällen eine einfache Spaltung ist. Sie besteht ausschliesslich darin, dass sie präexistirende und innig mit einander verbundene Körper trennt. Selbst in den Fällen, in denen die Wirkung der Reagentien die Verbindung anders modificirt, als durch blosse Aufnahme oder Abgabe von Wasser, vollzieht sie sich nicht in einer zufälligen Weise. Im Gegentheil, die Wirkung der Reagentien lässt sich, wie die Umwandlungen der Fettkörper und des Salicins

beweisen, stets durch den unterschiedenen Einfluss erklären, den die Agentien auf jeden der präexistirenden Körper allein ausüben würden.

Hier muss die Synthese in entscheidender Weise eingreifen.

Sie hat die Frage wenigstens in ihrer allgemeinsten Bedeutung bereits beantwortet. Es gelingt nämlich, durch directe Combination[1] eine ganze Reihe von Substanzen darzustellen, welche den fraglichen natürlichen Körpern vergleichbar sind.

Wenn auch die Veränderlichkeit dieser letztern und die geringe Stabilität der Zuckerarten, die man als ihre Erzeuger betrachten kann, der künstlichen Darstellung derselben noch grosse Hindernisse in den Weg legen, so genügt doch die Untersuchung der analogen Verbindungen, die man direct erhalten hat, um das Gesetz der Hauptreihen und den allgemeinen Charakter der zur Lösung dieser neuen Probleme dienenden synthetischen Methoden zu bestimmen.

6. Um den Umfang dieser Untersuchungen anzudeuten, mag hier eine Uebersicht über die Verbindungen folgen, welche sich von den Zuckerstoffen herleiten:

a. Verbindungen der Zuckerarten mit den Säuren und analoge Verbindungen, sowol natürliche, als künstliche;

b. Verbindungen der Zuckerarten mit den andern Alkoholen, den andern Zuckerarten und mit den analogen natürlichen Verbindungen;

c. Verbindungen der Zuckerarten mit den Aldehyden;

d. Ammoniakalische Zuckerderivate;

e. Verbindungen der Zuckerstoffe mit den Basen;

f. Derivate der Zuckerarten durch Wasserentziehung;

g. Reductionsderivate;

h. Oxydationsderivate.

---

[1] Chimie organique fondée sur la synthèse II, 271, 289, 301 (1860). — Schützenberger, Comptes rendus, LXI, 485 (1866).

Es würde leicht sein, mit Rücksicht auf den mehratomigen Charakter der Zuckerarten den Zusammenhang dieser Körper mit theoretischer Allgemeinheit darzustellen. Man würde so zur Aufstellung ähnlicher mathematischer Ausdrücke kommen, wie sie bei Gelegenheit der Glycerinverbindungen aufgestellt worden sind. Ohne auf das Detail einzugehen mag nur bemerkt werden, dass die Anwendung dieser allgemeinen Begriffe auf die Glycoside und Saccharide sehr schön die Constitution und die Umwandlungen derselben erklärt. Sie lässt sich namentlich auf die am besten bekannten Glycoside, wie das Salicin und Amygdalin, mit der äussersten Präcision anwenden.[1]

7. Saccharosen. Die Eintheilung der Zuckerstoffe in zwei Klassen, die Glycosen und Saccharosen ist eine Consequenz derselben Theorie.[2] Der Rohrzucker und die isomeren Körper (Saccharosen) sind wahre gemischte Aether, die durch Verbindung zweier isomeren oder identischen eigentlichen Glycosen gebildet sind. Die Reactionen und Spaltungen des Rohrzuckers und der Melitose bilden den Ursprung dieser Ansicht, welche heute von fast allen Chemikern angenommen ist und die ohne Zweifel demnächst zur Synthese des Rohrzuckers führen wird.

8. Polysaccharide, Kohlenhydrate.[3] Die Glycosen, als mehratomige Alkohole betrachtet, können sich nicht nur zu je zweien verbinden und Saccharosen erzeugen, sondern sie können auch durch einen grössern Wasserverlust Anhydride der Glycosen von der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ und Anhydride der Saccharosen von der Formel $C_{24} H_{20} O_{20}$, wie das Dextrin erzeugen (Disaccharide). Diese spielen noch die Rolle mehratomiger

---

[1] Leçons sur les principes sucrés, S. 299, 305 (1862 fg.) — Traité élémentaire de chimie organique, S. 334, 346 (1872).

[2] Leçons sur les principes sucrés, S. 277.

[3] Leçons sur les principes sucrés, S. 287, — Traité élémentaire de chimie organique, S. 335, 364 fg.

Alkohole und können sich als solche mit jeder der primitiven Glycosen unter Wasserverlust vereinigen und isomere Trisaccharide von der Formel $C_{36} H_{30} O_{30}$ erzeugen, welche ebenfalls noch Alkohole sind. Diese letztern können weiter isomere Tetrasaccharide $C_{48} H_{40} O_{40}$ erzeugen, die durch die Natur ihrer successiven Spaltung charakterisirt sind. So kann die Condensation des Moleküls in successiver Weise zunehmen und eine unbestimmte Reihe von polymeren Verbindungen erzeugen.

Ohne Zweifel lässt sich diese Theorie auf die Stärkemehlarten, Gummiarten und Holzkörper anwenden. Wenn auch die Untersuchung derselben noch nicht hinreichend vorgeschritten ist, um eine bestimmte Anwendung der Theorie zu gestatten, so kann man doch wenigstens mit Bestimmtheit die Gesichtspunkte angeben, nach denen diese Untersuchung geregelt werden muss. Die Frage nach der Constitution der Kohlenhydrate, die in Ermangelung theoretischer Ideen bisjetzt dunkel geblieben war, kann jetzt nach einer bestimmten Richtung hin in Angriff genommen werden und lässt Entdeckungen erwarten, die für die Pflanzenphysiologie von dem grössten Interesse sind.

Das Neueste in dieser Art der Auffassung der fast unbegrenzten Mannichfaltigkeit der Kohlenhydrate ist der Umstand, dass sich diese Körper als Derivate der Zuckerarten darstellen, während man sie früher für die Erzeuger derselben gehalten hatte.

SECHSTES KAPITEL.

Geschichte der Synthese in der organischen Chemie bis zum Jahre 1860.

I.

Wir haben die wichtigsten Klassen der organischen Substanzen überblickt und gesehen, welche allgemeinen Methoden dazu gedient haben, sie zu bestimmen und zu analysiren. Es bleibt noch übrig, zu zeigen, wie man diese Körper aus ihren Elementarbestandtheilen zusammensetzen kann. Dies ist das Fundamentalproblem der organischen Chemie.

Erst in der letzten Zeit ist es überhaupt möglich geworden, dies Problem in Angriff zu nehmen. Man konnte nicht daran denken, demselben näher zu treten, solange man nicht im Stande war, die unmittelbaren natürlichen Grundstoffe zu definiren, solange man nicht die Gesetze kannte, welche ihren Umwandlungen zu Grunde liegen, solange man nicht die Grundlinien eines allgemeinen Systems gezogen hatte, in welches sich die verschiedenen natürlichen Verbindungen und die fast zahllose Menge von Verbindungen, die durch successive Zerstörung derselben entstehen, einordnen liessen. Dank der langen Reihe von analytischen Arbeiten, welche nach und nach ausgeführt wurden, ist die Synthese jetzt ermöglicht worden. Ihre Aufgabe ist es, den bestimmten Zusammenhang der Erscheinungen zu fixiren und den Nachweis zu liefern, dass die Grundgesetze

der unorganischen und der organischen Chemie identisch sind. Um diesen Nachweis zu liefern, ist es nothwendig, die organischen Verbindungen aus ihren Elementen darzustellen, namentlich diejenigen, welche Functionen besitzen, die von den in der unorganischen Chemie bekannten Functionen verschieden sind. Es müssen namentlich die Kohlenwasserstoffe und die Alkohole dargestellt werden.

Dies Resultat ist in den letzten zwanzig Jahren durch eine lange Reihe von Arbeiten erreicht worden, von denen ein grosser Theil vom Verfasser dieses Buchs ausgeführt wurden. Die allgemeinen Fragen und Methoden der Synthese wurden von ihm zum ersten mal im Jahre 1860 in systematischer Weise zusammengestellt.

Die Bedeutung dieser Ideen, die anfangs von den einen als chimärisch, von den andern als unwesentlich bekämpft wurden, hat sehr schnell zugenommen. Täglich erfahren sie neue Entwickelungen und führen zu den glänzendsten wissenschaftlichen und industriellen Entdeckungen.

Diese Ideen haben das von den heutigen Chemikern so schnell vergessene Dunkel aufgeklärt, welches bis zur gegenwärtigen Generation die allgemeinen Begriffe und Anschauungen in der organischen Chemie umhüllt hatte. Dieses Dunkel hatte seinen Grund in dem Umstand, dass das Leben bei der Bildung der unmittelbaren Bestandtheile der organischen Körper mitwirkt. Man hatte angenommen, das Leben verleihe diesen Substanzen einen eigenthümlichen Charakter, der sich nicht künstlich mit Hülfe rein physikalischer und mechanischer Kräfte nachahmen liesse. Dieser Zweifel konnte nur durch die Synthese gehoben werden. Sie allein hat in unzweideutiger Weise nachgewiesen, dass zwischen den organischen und unorganischen Verbindungen kein wesentlicher Unterschied existirt, sondern dass beide Arten von Substanzen durch die Wirkung derselben Kräfte erzeugt werden. Nur müssen diese Kräfte in ihrer Anwendung auf organische Substanzen

bedeutend schwächer sein, als bei der Einwirkung auf unorganische Körper.

Untersuchen wir etwas näher den Gang, welcher bei der Reproduction der organischen Substanzen befolgt worden ist. Dies Problem kann von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden, je nachdem man die individuelle Darstellung eines bestimmten Stoffs oder die Aufstellung allgemeiner Methoden bezweckt.

Betrachten wir zunächst die individuellen Darstellungen. Zur Darstellung der unmittelbaren natürlichen Grundstoffe sind drei Prozesse angewandt worden:

1. Man hat die künstliche Darstellung eines natürlichen Körpers durch Zerlegung anderer complicirterer Körper oder durch Umwandlung von Körpern von ähnlicher Complication ausgeführt;

2. Man hat diese Darstellung durch Combination zweier einfacherer Kohlenstoffverbindungen erreicht;

3. Endlich hat man die natürlichen Verbindungen aus ihren Elementen zusammengesetzt. Diese Art der Darstellung ist die schwierigste von allen. Sie ist aber auch die einzige, welche eine vollkommene Synthese darstellt.

In den meisten Fällen muss man die drei Prozesse vereinigen. Man stellt aus den Elementen gewisse Verbindungen dar, welche man zum Ausgangspunkt weiterer Operationen nimmt. Ihre Vereinigung ermöglicht neue Synthesen, und die Zersetzung derselben bildet den Ursprung einer gewissen Anzahl künstlicher Darstellungen. Wir wollen die historische Entwickelung dieser verschiedenen Methoden etwas mehr im einzelnen betrachten.

II.

Die Arten der künstlichen Darstellung, welche sich auf die Zerlegung von complicirtern Verbindungen oder auf die Umwandlung von Körpern von ähnlicher Complication begründen, sind am leichtesten auszuführen.

Man kennt zahlreiche Beispiele dieser Art. Erwähnen wir zunächst die Verwandlung des Alkohol in Essig oder Essigsäure. Sie ist seit den ältesten Zeiten bekannt, jedoch wurde sie erst im Lauf des letzten Jahrhunderts durch eine bestimmte Relation zwischen der Essigsäure und dem Alkohol chemisch bestimmt. Etwas später erkannte Scheele die Identität der Oxalsäure mit der von Bergmann durch Oxydation des Zuckers dargestellte Säure. Durch Combination dieser Säure mit Kali stellte Scheele ein künstliches Salz dar, welches mit dem in der Pflanze (Sauerklee) selbst präexistirenden identisch war. Die Darstellung des Traubenzuckers oder der Glycose durch Einwirkung von Säuren auf Stärkemehl ward ebenfalls bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ausgeführt.[1]

Diese verschiedenen künstlichen Darstellungen wurden durch spätere Arbeiten vollkommen bestätigt, nicht dagegen viele andere, welche zu derselben Zeit bekannt gemacht wurden. Die Kenntnisse der Chemiker waren zu jener Zeit noch zu unbestimmt, als dass sie gestattet hätten, dergleichen Reproductionen zuverlässig auszuführen. Neben der wirklich künstlich dargestellten Oxalsäure figurirte damals eine durch Oxydation gewonnene angebliche künstliche Aepfelsäure. Wenn man diesen Körper mit der Aepfelsäure zusammenstellte, so geschah dies nur in Ermangelung hinreichend bestimmter Charaktere, die zur Unterscheidung der beiden Säuren hätten dienen können.[2] Ebenso sprach man zu jener Zeit von künstlichen Wachsarten, die Fourcroy durch

---

[1] Kirchhoff, Journal de phys., de chim. etc., LXXIV, 199 (1812).

[2] Diese von Scheele, dann von Fourcroy und Vauquelin angenommene Identität spielte lange Zeit eine Rolle in der Wissenschaft. Noch in der neuesten Zeit wurden gewisse Oxydationsproducte des Alkohols für Aepfelsäure erklärt. Die wahre Natur der betreffenden Körper ward von Debus erkannt, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, XLIX, 217 (1857).

Oxydation von Oelen und Eiweiss dargestellt hatte, von künstlichen Tanninkörpern, gewissen Stickstoff- und Schwefelverbindungen, künstlichem Kampher u. s. w. Die Zusammenstellung dieser verschiedenen Körper mit gewissen natürlichen Verbindungen beruhte auf einer unvollständigen Kenntniss dieser letztern. Sie beweist, wie unbestimmt noch die allgemeinen Ideen über die bestimmten Charaktere der unmittelbaren Bestandtheile waren.

Sobald indessen die Ansichten der Chemiker über die Natur der nähern Bestandtheile und über die Wirkung der Reagentien eine bestimmtere Gestalt annahmen, vermehrte sich auch die Anzahl der künstlichen Darstellungen organischer Substanzen auf dem Wege der Zerlegung oder der einfachen Transformation. Man erhielt zuerst Säuren, die leichter als andere Verbindungen zu charakterisiren sind, eine thierische Säure, die Ameisensäure, welche von Doebereiner im Jahre 1821[1] durch Oxydation der Weinsäure dargestellt wurde, sowie eine Pflanzensäure, die Aconitsäure, die man künstlich durch Zerlegung der Citronensäure erhielt.[2] Die zuerst künstlich aus der Aepfelsäure dargestellte Maleïnsäure erkannte man bald als identisch mit zwei natürlichen Säuren, der Fumarsäure[3] und Equisetsäure.

Diese bis dahin wenig zahlreichen Darstellungen haben sich seit der Entdeckung der Alkohole und Aldehyde ausserordentlich vermehrt. Seit dieser Zeit begann man, sich auf die regelmässigen Relationen zwischen den Reactionen dieser Körper zu stützen, um die Darstellung gewisser natürlicher Körper durch die Zerlegung oder Umwandlung anderer Körper auszuführen.

---

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XX, 329 (1822).

[2] Die Identität dieser Säure mit der Aconitsäure wurde von Dahlström und Berzelius nachgewiesen, 1835. — Vgl. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. V.

[3] Demarçay, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LVI, 429 (1834).

Es mögen hier nur einige der wichtigsten Beispiele erwähnt werden. Piria[1] stellte das Spiraeaöl (Salicylaldehyd) durch Oxydation des Salicins, Pelouze[2] den gewöhnlichen Kampher durch Oxydation des Borneokamphers dar. Das Allantoïn, ein unmittelbarer thierischer Bestandtheil, der in der Amniosflüssigkeit der Kuh enthalten ist, wurde von Wöhler und Liebig künstlich durch Oxydation der Harnsäure[3] dargestellt. Andere Beispiele sind folgende: die Delphinsäure und Valeriansäure, durch Oxydation des Amylalkohols, sowie der Oele und Fette dargestellt[4]; die Buttersäure[5] und Milchsäure, die sich bei der Zuckergärung bilden; das Zimmtöl (Zimmtaldehyd) aus dem Styron (Zimmtalkohol) dargestellt[6]; das Xanthin, ein Bestandtheil gewisser Harnsteine, durch Oxydation von Guanin und Sarcin gebildet[7]; das Resorcin[8] und Orcin[9], durch indirecte Oxydation von Benzol und Toluol; Alizarin[10], durch Oxydation von Anthracen; das Strychnin, durch Oxydation von Brucin dargestellt[11] u. s. w.

---

1 Die Identität dieser beiden Körper ward durch Dumas nachgewiesen. Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXIX, 326 (1838).

2 Comptes rendus, XI, 365 (1841).

3 Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXVIII, 230.

4 Dumas u. Stas, Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LXIII, 128 (1840). — Redtenbacher, Annalen der Chemie und Pharmacie, LIX, 41 (1846).

5 Pelouze u. Gelis, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, X, 435 (1844).

6 Strecker, Comptes rendus, XXXIX, 61 (1854).

7 Strecker, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LV, 347 (1849).

8 Korner, Comptes rendus, LXIII, 564 (1866).

9 Vogt und Henninger, Comptes rendus, LXXIV, 1107 (1872).

10 Graebe u. Liebermann, Bull. de la Soc. chimie, 2. Serie, XI, 516 (1869).

11 Sonnenschein, Berichte der chem. Gesellsch. zu Berlin, 212 (1875).

Durch eine eingehendere Prüfung aller dieser künstlichen Darstellungen ergibt sich ein allgemeiner Charakter derselben. Keiner dieser Körper enthält mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als die ursprüngliche Verbindung. Der Vorgang besteht immer in Vermehrung des Sauerstoffs oder Verminderung des Wasserstoffs oder des Kohlenstoffs. Kurz, man operirt in analytischer Weise, indem man sich mehr und mehr den einfachen und binären Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nähert. So sagte Liebig: „Aus Holz und Amylon können wir Zucker, aus Zucker können wir Oxalsäure, Milchsäure, Essigsäure, Aldehyd, Alkohol, Ameisensäure, wie wol keine einzige dieser Verbindungen aus ihren Elementen hervorbringen.“ [1] In dieser Hinsicht harmoniren die erwähnten künstlichen Darstellungen mit dem Entwickelungszustand, in dem sich die organische Chemie befand, als man sie ausführte. Sie schliessen sich im allgemeinen an die regelmässige Stufenleiter der successiven Verbrennungen und Zerlegungen an, auf welcher die Theorie der Homologen und die entsprechende Klassifikation beruht. Allein jede Methode der künstlichen Darstellung, welche sich so auf Zerlegungsvorgänge stützt, kann nicht zu wirklichen Synthesen führen. Im günstigsten Fall liefert sie die Mittel, um uns eine grosse Anzahl natürlicher Körper aus wenigen, die man unter den complicirtesten derselben auswählte, darzustellen. Dies Resultat ist indessen vortheilhaft, indem es die für das synthetische Problem gegebenen Grössen vereinfacht.

III.

Wenden wir uns nun zu den partiellen Synthesen, welche darauf beruhen, dass durch Vereinigung zweier organischer Grundstoffe eine einzige neue Verbindung

---

[1] Liebig, Chemische Briefe. (Wohlf. Ausg.; 1865. S. 141.)

gebildet wird, die nothwendigerweise complicirter ist, als jeder der erzeugenden Körper. Dies ist die erste Annäherung an die totale Synthese.

Die Ausführung dieser Art von Synthesen ist die unmittelbare Consequenz der analytischen Untersuchungen. Oft ergibt sich nämlich aus der Analyse einer natürlichen Verbindung die Möglichkeit, dieselbe in zwei neue Körper zu theilen, die einfacher sind, als die erzeugende Substanz. In vielen solchen Fällen ist die Theilung eine constante und regelmässige: infolge aller Reactionen erhält man diese beiden Verbindungen oder ihre Zersetzungsproducte. Wir haben oben gesehen, wie die Untersuchung der neutralen Fettkörper, der Aether und einer grossen Anzahl anderer natürlicher Körper stets zu einem ähnlichen analytischen Resultat führte. Wenn die Untersuchung einer solchen Spaltung hinreichend gründlich ausgeführt worden ist, so ergibt sich fast stets die Synthese aus derselben. Um die Synthese einer Verbindung auszuführen, genügt es ja, das Spiel der Kräfte, unter deren Wirkung sich die Analyse vollzogen hat, umzukehren. Es ist sogar durchaus nicht nothwendig, die Natur dieser Kräfte selbst zu kennen, sondern man muss nur im Stande sein, die Wirkung derselben nach Belieben zu reguliren. Dies ist aber im allgemeinen möglich, wenn die Analyse hinreichend eingehend und vollständig gewesen ist, wenn sie eine genügende Kenntniss des analysirten Körpers und der Bedingungen, unter denen sie stattfindet, gegeben hat.

Wir wollen hier einige Beispiele solcher Synthesen, welche zur Darstellung natürlicher Verbindungen dienten, zusammenstellen. Solche Synthesen sind namentlich die folgenden:

Die Darstellung der zusammengesetzten Aether durch Vereinigung der Säuren und Alkohole;

Die allgemeine Methode zur Darstellung einer der Essigsäure analogen Säure aus einem Alkohol von geringerm Kohlenstoffgehalt; die Methode gründet sich

auf die Identität des Cyanwasserstoffäthers dieses Alkohols mit dem Nitril, welches sich von dem Ammoniaksalz der Säure ableitet, welche man darstellen will[1];

Die Synthese der Säuren durch Vereinigung des Wassers oder der Alkoholate der Alkalimetalle mit Kohlenoxyd[2], oder durch Vereinigung der nascirenden Kohlenwasserstoffe mit Kohlensäure[3];

Die Synthese der Alkohole durch Vereinigung des Wassers und der Kohlenwasserstoffe[4], d. h. durch Vereinigung der Körper, in welche diese Alkohole sich spalten können;

Die Synthese der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffäther durch directe Combination der Kohlenwasserstoffe mit den Wasserstoffsäuren[5];

Die Synthese der Acetone durch die sauren Chloride und Metallradicale, wie Zinkmethyl[6];

Die Synthese des Rautenöls[7];

Die Darstellung der Hippursäure[8], die sich im Harn der Grasfresser findet, aus Benzoësäure und Glycocoll[9], d. h. aus den Körpern, in welche sie sich durch Aufnahme von Wasser spalten kann;

Die Synthese des Taurins, eines Bestandtheils der

---

[1] Dumas, Malaguti u. Leblanc, Comptes rendus, XXV (1847).

[2] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLVI, 477 (1856). — Ebend., 4. Serie, XXX, 139.

[3] Wanklyn, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, LIII, 42 (1858). — Kékulé, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXXVII, 178 (1866).

[4] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLIII, 38 (1855.)

[5] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, XLIII, 404 (1855).

[6] Freund, Ann. de chimie et de phys., 3. Serie, LXI, 492 (1861).

[7] Gorup-Besanez und Grimm, Annalen der Chemie und Pharmacie, CLVII, 275 (1871).

[8] Dessaignes, Comptes rendus, XXXVII, 251 (1853).

[9] Der sogenannte Leimzucker.

Leber, aus Schwefelsäure, ölbildendem Gas und Ammoniak[1];

Die Synthese der Milchsäure durch Vereinigung von Aldehyd und nascirender Ameisensäure[2];

Die Synthese der Zimmtsäure aus Benzaldehyd und nascirender Essigsäure[3]; ebenso die Synthese des Zimmtsäurealdehyds oder Zimmtöls[4] und die des Crotonaldehyds und der Crotonsäure[5], welche auf einer ganz ähnlichen Reaction beruhen;

Die Synthese des Senföls aus einem Glycerinderivat und Kaliumsulfocyanat[6];

Die Synthese der Salicylsäure aus Kaliumphenylat und Kohlensäure[7];

Die Synthese des Cumarins aus Essigsäure und Salicylaldehyd[8];

Die Synthese des Sarcosins aus Methylamin und Monochloressigsäure[9];

Endlich die Synthese der neutralen Fettkörper aus Glycerin und den Fettsäuren[10].

Diese letztere Synthese, welche älter ist, als die meisten übrigen der genannten Synthesen, bietet viel-

---

[1] Strecker, Comptes rendus, XXXIX, 62 (1854).

[2] Strecker, Annalen der Chemie u. Pharmacie, LXXV, 27 (1850).

[3] Bertagnini, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLIX, 376 (1857).

[4] Chiozza, Comptes rendus, XLII, 222 (1856).

[5] Kékulé, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXIII, 324 (1871).

[6] Berthelot und de Luca, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLIV, 495 (1855).

[7] Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXXVII, 178 (1866).

[8] Perkin, Journal of the Chemical Society, 2. Serie, VI, 53 (1866).

[9] Volhard, Annales de chimie et de phys., CXXII, 261 (1862).

[10] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLI, 216 (1854).

leicht das ausgedehnteste Beispiel von allen ähnlichen bekannten Reproductionen natürlicher Körper, die aus dem analytischen Studium ihrer Zersetzungsproducte abgeleitet wurden. Es ist eine ganze Familie natürlicher unmittelbarer Bestandtheile von den Chemikern künstlich dargestellt worden.

Anfangs war man im Zweifel, ob solche Synthesen, die sich auf die Vereinigung von zwei organischen Grundstoffen stützen, wirklich eine Verbindung von complicirterm Bau erzeugten, als die erzeugenden Körper.[1] Man kann z. B. fragen, ob der Essigsäureäther wirklich eine complicirtere Constitution besitzt, als der Alkohol und die Säure, welche ihn erzeugen. Der Essigsäureäther liefert mit Reagentien behandelt allerdings stets dieselben Zersetzungsproducte, wie seine beiden Erzeuger einzeln. Keins dieser Producte enthält in seinem Aequivalent mehr Kohlenstoff, als der Alkohol und die Essigsäure. Kann man also behaupten, dass der Essigäther von derselben Ordnung sei, als eine durch dieselbe Formel dargestellte Verbindung, etwa die Buttersäure, in Erwägung, dass dieser letztere Körper von höherer Ordnung ist, als die Essigsäure und complicirtere Zersetzungsproducte liefert, als die Erzeuger des Essigäthers?

Es unterliegt keinem Zweifel, dass zwischen diesen beiden Arten von Verbindungen hinsichtlich ihrer wahren Constitution ein wesentlicher Unterschied stattfindet. Die einen können als unitäre Verbindungen bezeichnet werden, während die andern nur secundäre Verbindungen repräsentiren.[2] Indessen ist dieser Unterschied kein absoluter. Durch ein eingehenderes Studium solcher Synthesen ist nämlich nachgewiesen worden, dass zwischen den complexen Verbindungen, in denen man durch jede Art der Zerlegung leicht die

[1] Gerhardt, Précis de chimie organique, I, 201 (1844).
[2] Berthelot, Leçons sur les méthodes générales de synthèse, S. 216 (1864), bei Gauthier-Villars.

erzeugenden Körper zur Erscheinung bringen kann, und den einfachen Verbindungen, welche sich mit Einem male zersetzen, alle möglichen Zwischenglieder existiren, welche sämmtlich, wenigstens in einzelnen Fällen, nach synthetischen Methoden derselben Ordnung dargestellt werden können. So bildet man durch Processe derselben Art: 1. die Aether und neutralen Fettkörper, welche bei allen Zersetzungen von neuem ihre Erzeuger zur Erscheinung bringen; 2. die Zimmtsäure, Milchsäure, welche dieselben bald zur Erscheinung bringen, bald sich mit Einem male zersetzen; 3. endlich die von den Cyanwasserstoffäthern sich ableitenden Säuren, Körper, deren Erzeuger nicht mit derselben Leichtigkeit wieder erscheinen und die sich genau wie unitäre Verbindungen verhalten.

Die aufgezählten Synthesen sind zum grössten Theil neuern Datums, sie wurden in den letzten zwanzig Jahren ausgeführt. Bis zu dieser Zeit hatte man kaum diesen Weg betreten, theils weil die erforderlichen analytischen Kenntnisse fehlten, theils auch, weil den Untersuchungen der Chemiker nicht die geeignete Richtung gegeben war. Die Bedeutung des synthetischen Problems blieb für die meisten dunkel, so lange nicht durch die analytischen Untersuchungen über die unmittelbaren Bestandtheile und die Umwandlungen, die sie durch die chemischen Reagentien erleiden, das Terrain hinreichend geebnet war. In vielen Fällen hätten übrigens diese Untersuchungen nicht in zuverlässiger Weise ausgeführt werden können, da sie gewisse theoretische Anschauungen voraussetzen, von deren Existenz man noch keine Ahnung hatte. So stützt sich die Synthese der Alkohole fast immer auf Isomerie-Erscheinungen, die lange Zeit unbemerkt geblieben waren und ohne deren Kenntniss jeder Versuch in dieser Richtung unzuverlässig und unfruchtbar bleibt.

Erwähnen wir schliesslich noch die Anwendung einer neuen Methode, welche die neuesten Synthesen charakterisirt und welche die schnellen und energischen Ac-

tionen, welche fast immer bis in die letzte Zeit in der organischen Chemie angewendet worden waren, verdrängt hat. Seit einigen Jahren hat man angefangen, eine ganze Menge von neuen Processen anzuwenden, die sich auf schwache und langsame, aber directe Wirkungen stützen, welche sich unter Mitwirkung der Zeit mit Regelmässigkeit vollziehen und die sich darauf beschränken, die reciproken Affinitäten der organischen Grundstoffe in Wirksamkeit zu setzen. Man nähert sich so in gewisser Hinsicht den Bedingungen, unter denen sich die unmittelbaren Grundstoffe in den lebenden Wesen bilden und umformen.[1]

IV.

Die totale Synthese der organischen Grundstoffe aus ihren Elementen bildet den Gipfelpunkt aller partiellen Synthesen. Alle haben die totale Synthese zum Zweck und zur Voraussetzung. Denn die Synthese der organischen Grundstoffe aus einfachern Stoffen führt das Problem auf die Darstellung einer gewissen Anzahl von Fundamentalverbindungen zurück. Diese Fundamentalverbindungen müssen nun aus den Elementen dargestellt werden. Ihre Anzahl ist beschränkt. Es ist bereits bemerkt worden, wie die stickstoffhaltigen Verbindungen im allgemeinen durch Vereinigung von Ammoniak mit ternären sauerstoffhaltigen Körpern entstehen, und wie die Mehrzahl dieser letztern als Derivate der Alkohole oder der Kohlenwasserstoffe betrachtet werden kann. Die Aufgabe der Synthese ist daher auf die Synthese der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole eingeschränkt. Diese Resultate müssen auf experimentellem Wege realisirt werden, um die Basis der ganzen organischen Chemie zu begründen.

---

[1] Vgl. besonders die Untersuchungen über die Synthese der neutralen Fettkörper und die Verbindung der Zuckerstoffe mit den Säuren.

Vor den Arbeiten, welche in meiner „Chimie organique fondée sur la synthèse" dargestellt sind (1860), war noch keine systematische Untersuchung in dieser Richtung angestellt worden. Man konnte nur zwei Beispiele einer totalen Synthese natürlicher Stoffe aus ihren Elementen anführen, die Synthese des Harnstoffs von Wöhler[1] und die Synthese der Essigsäure von Kolbe.[2] Diese Synthesen sind ausserordentlich interessant, allein in Rücksicht auf die Natur der Körper, auf welche sie sich beziehen, sind sie isolirt und unfruchtbar geblieben. Der Harnstoff schliesst sich an die Reihe des Cyans an, eine Reihe, die an der Grenze der organischen und unorganischen Chemie steht und welche weder mit den übrigen Reihen, noch namentlich mit den Alkoholen und den Kohlenwasserstoffen in näherer Beziehung steht. Die Synthese der Essigsäure war eben nicht fruchtbarer, denn bis zu den neuen Experimenten und Methoden, welche seit 1860 ausgeführt wurden, blieb diese Säure „ein isolirtes Wesen in der Reihe der organischen Verbindungen".[3] Auch zeigt die Geschichte der Wissenschaft, dass diese beiden künstlichen Darstellungen weder für eine allgemeine Methode, noch für irgendeine bestimmte Reproduction natürlicher Verbindungen den Ausgangspunkt gebildet haben.

Wir haben nun noch über die allgemeinen Methoden zu sprechen, welche den Gegenstand des zweiten Buchs dieses Werks bilden.

---

[1] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, XXXVII, 330 (1828).
[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, LIV, 153 (1845).
[3] Dumas, Ann. de chimie et de phys., 2. Serie, LXXIII, 113.

ZWEITES BUCH.

Die organische Chemie auf synthetischer Grundlage.

ERSTES KAPITEL.

Die acht chemischen Functionen.

Die Synthese der organischen Verbindungen stützt sich auf die Kenntniss ihrer allgemeinen Eigenschaften, d. h. ihrer Functionen. Es mag hier zunächst eine Uebersicht über diese Functionen folgen.

Die organischen Verbindungen kann man in acht Functionen oder Grundtypen eintheilen, welche nicht nur alle augenblicklich bekannten Verbindungen umfassen, sondern auch alle diejenigen, deren Darstellung man nach dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft noch erwarten darf. Diese acht Grundtypen, in denen die organischen Verbindungen in aufsteigender Ordnung nach ihrem mehr oder weniger complicirten Bau und — was damit zusammenfällt — in der Ordnung ihrer methodischen Synthese aufgezählt sind, sind folgende:

1. Die Kohlenwasserstoffe, aus zwei Elementen bestehend, wie z. B. Acetylen, Sumpfgas, Aethylen, Benzol u. s. w.

Auf diese folgen die aus drei Elementen, Kohlenstoff,

Wasserstoff und Sauerstoff, gebildeten Körper, welche sich auf folgende vier Grundtypen vertheilen:

2. Die Alkohole, Verbindungen, die sich direct mit Säuren verbinden und unter Austritt der Elemente des Wassers Aether bilden können. Hierher gehören z. B. der gewöhnliche Alkohol, das Glycerin, der Mannit u. s. w.

3. Die Aldehyde, Verbindungen, die aus den Alkoholen durch Austritt von Wasserstoff hervorgehen und umgekehrt durch Aufnahme von Wasserstoff wieder in jene übergehen können. Beispiele sind das Bittermandelöl, Zimmtöl, Kampher u. s. w.

4. Die Säuren, Verbindungen, die im Stande sind, sich mit Basen zu vereinigen und Salze zu bilden, ähnlich wie die unorganischen Säuren. Zu ihnen gehören z. B. die Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Stearinsäure u. s. w.

5. Die Aether, Verbindungen, die aus den Alkoholen durch Einwirkung von Säuren, Aldehyden oder von Alkoholen selbst hervorgehen.

Hiermit ist die Reihe der ternären organischen Verbindungen erschöpft. Die stickstoffhaltigen Körper vertheilen sich auf zwei Hauptgruppen:

6. Die organischen Basen, welche sich durch Vereinigung von Ammoniak mit den Alkoholen oder Aldehyden bilden.

7. Die Amide, welche sich durch die Vereinigung von Ammoniak und Säuren unter Austritt der Elemente des Wassers bilden. Hierher gehören Acetamid, Hippursäure, Albumin u. s. w.

8. Die zusammengesetzten Metallradicale bilden die letzte Gruppe. Man erhält sie durch Einwirkung der Metalle auf gewisse Aether.

Diese acht Gruppen bilden die wahren Typen der organischen Verbindungen. Sie muss man bei den Reactionen im Auge haben, und nicht die fingirten Typen, wie Wasser, Wasserstoff, Chlorwasserstoff, die man häufig den theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegt hat, die indessen der organischen Chemie das

Ansehn eines scholastischen Schematismus ohne reelle Basis geben. Dagegen fasst meine Klassifikation[1] zum ersten mal alle Verbindungen durch ein gemeinsames Princip zusammen und gestattet, die allgemeinen Gesetze der Zusammensetzung, die allgemeinen Bildungs- und Reactionsvorgänge auszudrücken. Sie erreicht dies nach meiner Ansicht in einer klarern und einfachern Weise, als irgendeine auf ein anderes Princip begründete Eintheilung, wie z. B. die systematische Anwendung der homologen Reihen oder eine einfache Beschreibung ohne alle Rücksicht auf die organischen Reihen.

Unter diesen acht Grundtypen sind zwei, die besonders für die organische Chemie charakteristisch sind, die Kohlenwasserstoffe und die Alkohole. Sobald man diese dargestellt hat, erreicht man die Darstellung der sechs übrigen Grundtypen leicht durch exacte Methoden, von denen die wichtigsten bereits im ersten Buch erwähnt wurden. Wir beschränken uns daher hier auf die Auseinandersetzung der Methoden zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen und der Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen. Diese beiden Gruppen von Verbindungen bilden die wahre Grundlage der organischen Chemie.

---

[1] Diese Klassifikation habe ich zum ersten mal in meinem Werk von 1860 veröffentlicht. Ich habe sie seitdem meinem Unterricht zu Grunde gelegt. Vgl. mein „Traité élémentaire de chimie organique“ (1872).

ZWEITES KAPITEL.

Synthese der Kohlenwasserstoffe.

I.

Von allen organischen Verbindungen müssen die Kohlenwasserstoffe zuerst dargestellt werden. Die Einfachheit ihrer Zusammensetzung, sowie ihre charakteristischen Eigenschaften, die durchaus nichts Analoges in der unorganischen Chemie haben, bezeichnen sie als den Ausgangspunkt der synthetischen Untersuchungen. Allein diese ersten organischen Verbindungen sind am schwierigsten aus ihren Elementen darzustellen. Dennoch lässt sich die Synthese nach folgenden verschiedenen Methoden ausführen:

1. durch directe Vereinigung der Elemente;
2. durch directe Condensation und Combination der ersten synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe;
3. durch Hydrogenation der Kohlenwasserstoffe;
4. durch indirecte Condensation und Combination der Kohlenwasserstoffe im *status nascendi.*

Diese Methoden sollen nun im Folgenden einzeln erläutert werden.

II.

Directe Vereinigung der Elemente.

1. Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff die folgenden vier Hauptverbindungen[1]:

---

[1] Ꞓ=12 oder ein Atom Kohlenstoff = 2 Aequivalente, C_2.

CH Acetylen (2 Volumina)
CH_2 Aethylen (2 Volumina)
CH_3 Aethan (2 Volumina)
CH_4 Methan oder Sumpfgas (4 Volumina).

Diese vier Verbindungen können auf direct synthetischem Wege dargestellt werden, wobei ein Freiwerden von Wärme stattfindet, die mit der Wasserstoffmenge proportional zunimmt.

2. Der freie Kohlenstoff und der freie Wasserstoff vereinigen sich direct unter dem Einfluss des elektrischen Funkens zu Acetylen[1], der ersten und einfachsten dieser Verbindungen, in welcher je ein Atom Kohlenstoff mit einem Atom Wasserstoff verbunden ist:

$$\underset{\text{Kohlenstoff.}}{C} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H} = \underset{\text{Acetylen.}}{CH}$$

Derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich auch, wenn man den elektrischen Funken auf ein Gemenge von Wasserstoff mit Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff oder Cyan einwirken lässt. Hierauf gründen sich neue Methoden zur Ausführung der Synthese der Kohlenwasserstoffe.

Umgekehrt tritt das Acetylen als letztes Zersetzungsproduct aller Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf, wenn dieselben durch Rothglühhitze, den elektrischen Funken oder durch unvollständige Verbrennung zersetzt werden. Schon aus der Einfachheit der Formel des Acetylens erklärt sich die Mannichfaltigkeit der Bedingungen, unter denen es entsteht.

3. Aus dem Acetylen erhält man weiter durch directe oder indirecte Synthesen den zweiten Kohlenwasserstoff, das Aethylen. Es verbindet sich nämlich direct mit freiem Wasserstoff unter Einwirkung der Wärme und bildet Aethylen. Indessen liefert diese Reaction nur geringe Mengen von Aethylen, theils wegen partieller

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie. LXVII, 64 (1863).

Polymerisation des Acetylens, theils weil sich umgekehrt das Aethylen leicht in Acetylen und Wasserstoff spaltet. Wenn man jedoch diese beiden störenden Einflüsse vermeidet, indem man bei einer niedrigern Temperatur und mit Hülfe nascirenden Wasserstoffs[1] operirt, so findet die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Acetylen und die Bildung des Aethylens leicht und vollständig statt:

$$\underset{\text{Acetylen (2 Vol.)}}{\text{ƟH}} + \text{H} = \underset{\text{Aethylen (2 Vol.)}}{\text{ƟH}_2}$$

4. Die synthetische Darstellung des dritten Kohlenwasserstoffs, des Aethans, ist noch leichter. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Aethylen und Wasserstoff, so verbinden sich die Bestandtheile direct zu Aethan.[2]

$$\underset{\text{Aethylen (2 Vol.)}}{\text{ƟH}^2} + \text{H} = \underset{\text{Aethan (2 Vol.)}}{\text{ƟH}^3}$$

Es erleidet indessen nur die Hälfte des Gemenges diese Umwandlung, da die Reaction durch das Bestreben der umgekehrten Zersetzung, d. h. durch die partielle Spaltung des Aethans in Wasserstoff und Aethylen, beschränkt wird.

5. Das Aethan endlich kann durch Einwirkung von Wasserstoff in den vierten Kohlenwasserstoff, das Sumpfgas oder Methan verwandelt werden. Erhitzt man ein Gemenge beider Gase nur einige Augenblicke bis zur Rothglut, so erhält man eine beträchtliche Menge Methan.[3]

$$\underset{\text{Aethan (2 Vol.)}}{\text{ƟH}_3} + \underset{\text{Wasserstoff (2 Vol.)}}{\text{H}} = \underset{\text{Methan (2 Vol.)}}{\text{ƟH}_4}$$

Diese Reaction ist im wesentlichen dieselbe, wie

[1] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXVII, 57. — 4. Serie, IX, 401 u. 439.

[2] Ebend., 4. Serie, IX, 431 (1866).

[3] Ebend., 4. Serie, XII, 148 (1867).

die beiden vorhergehenden; es findet bei derselben ebenfalls ein Freiwerden von Wärme statt. Dagegen ist die Condensation der Producte verschieden. Während die beiden aufeinander wirkenden Gase bei der Verwandlung des ersten Kohlenwasserstoffs (Acetylen) in den zweiten (Aethylen) und bei dem Uebergang des zweiten in den dritten (Aethan) auf die Hälfte des Volums condensirt werden, findet bei der Bildung des vierten Kohlenwasserstoffs keine Condensation statt.

Eine analoge Verschiedenheit beobachtet man bei den successiven Reactionen der Oxyde des Stickstoffs, während sich das Stickoxyd in Salpetrigsäureanhydrid und dann in Stickstoffperoxyd verwandelt. Namentlich vollzieht sich die Umwandlung des dritten Kohlenwasserstoffs in den vierten ohne Volumveränderung, gerade wie die directe Vereinigung von Chlor und Wasserstoff:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{\mathrm{H}} + \underset{2\ \text{Vol.}}{\mathrm{Cl}} = \underset{4\ \text{Vol.}}{\mathrm{HCl}}$$

oder die Vereinigung von Cyan mit (nascirendem) Wasserstoff:

ƟN + H = (ƟN)H;
Cyan (2 Vol.) 2 Vol. Cyanwasserstoffsäure (4 Vol.)

oder auch die directe Vereinigung von Acetylen mit freiem Stickstoff unter dem Einfluss des elektrischen Funkens:

ƟH + N = ƟHN.
Acetylen (2 Vol.) 2 Vol. Cyanwasserstoffsäure (4 Vol.).

Ich hebe diese Beziehungen deshalb hervor, um die synthetische Bildung des Methans aus dem Acetylen und ihre Analogie mit den allgemeinen Reactionen der Chemie ins rechte Licht zu setzen.

Diese letztere Bildung indessen ist ebenso, wie die vorhergehenden, von Gleichgewichtserscheinungen begleitet. Es ist experimentell nachgewiesen, dass reines

Methan unter denselben Temperaturbedingungen eine gewisse Menge Aethan liefert.[1]

Ebenso wie das Methan, ist aber auch das Aethan selbst mit seinen nächsten Bestandtheilen, dem Aethylen und Wasserstoff, im Gleichgewicht. Ebenso ist das Aethylen mit seinen nächsten Bestandtheilen, dem Acetylen und Wasserstoff, im Gleichgewicht. Man beobachtet daher in der That bei der Rothglühhitze die gleichzeitige Bildung der vier Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs, von welchem Gasgemenge man auch ausgeht. Das Experiment, ich wiederhole es, bestätigt diese Behauptung: reines Methan, zur Rothglut[2] erhitzt, erleidet eine partielle Zersetzung und liefert freien Wasserstoff und die drei übrigen Kohlenwasserstoffe, Aethan, Aethylen und Acethylen.

Diese vier Kohlenwasserstoffe, die Fundamentalverbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, sind daher durch ein System von Reactionen, durch gewisse Gleichgewichtsbeziehungen in einer solchen Weise miteinander verbunden, dass irgendeins dieser vier Gase, bei Gegenwart von Wasserstoff zur Rothglut erhitzt, gleichzeitig gewisse Mengen der drei übrigen erzeugt. Dieselben statischen Gesetze beherrschen, wie sich zeigen wird, sämmtliche durch Wirkung der Wärme hervorgerufenen Reactionen aller Kohlenwasserstoffe. Diesen Gesetzen gemäss ergibt sich aus der Synthese des Acetylens die Synthese des Aethylens, Aethans und Methans. Vermittels dieser vier fundamentalen Kohlenwasserstoffe können wir nun alle übrigen durch successive Condensationen und Combinationen darstellen.

---

[1] Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XVI, 152 (1869).
[2] Ebend.

III.

Directe Condensation und Combination der freien Kohlenwasserstoffe.

Es ist wieder das Acetylen, welches die besten Beispiele für diese Art der Synthese liefert.[1] Wird es längere Zeit der dunklen Rothglut ausgesetzt, so verwandelt es sich in flüssige Verbindungen, welche durch Vereinigung mehrerer Acetylenmoleküle zu einem einzigen entstehen. Diese sind:

1. Das *Diacetylen*, durch die Vereinigung von zwei Acetylenmolekülen entstehend;

2. Das *Benzol* oder Triacetylen, das häufigste Product, durch die Vereinigung dreier Moleküle entstehend:

$$3\,\mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^2 = \mathrm{C}_6\,\mathrm{H}_6;$$

3. Das Styrolen oder Tetracetylen, welches durch die Vereinigung von vier Molekülen entsteht. Dieser Kohlenwasserstoff ist von um so grösserm Interesse, als er sich im Pflanzenreich findet. Er findet sich nämlich im Storax;

4. Der Naphthalinwasserstoff oder das Pentacetylen;

5. Der Anthracenwasserstoff oder Heptacetylen u. s. w.

Auf diese Weise entsteht die ganze Reihe der Polymeren des Acetylen.

1. Ebenso kann man diese Polymeren durch Condensation einer Menge anderer Kohlenwasserstoffe erzeugen, z. B. aus Styrolen, Terebenthen u. s. w. Hierher gehört z. B. auch die vor nicht langer Zeit ausgeführte Synthese des Terpilens, eines Kohlenwasserstoffs aus der Reihe des Terpentinöls, welcher durch directe Condensation eines Kohlenwasserstoffs aus der Amylengruppe erhalten werden kann.[2]

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 4. Serie, XII, 52 (1867).

[2] Bouchardat, Comptes rendus, LXXX, 1446 (1875).

2. Die so durch directe Synthese dargestellten Kohlenwasserstoffe verlieren unter dem Einfluss der Hitze Wasserstoff und erzeugen direct neue Kohlenwasserstoffe, z. B. das Naphthalin, welches sich ausserordentlich leicht aus seinem Hydrür, dem Pentacetylen, sowie das Anthracen, welches sich in ähnlicher Weise aus dem Acetylen bildet.

3. Umgekehrt verbinden sich das Acetylen und seine Polymeren, oder wenigstens einige unter ihnen, direct mit dem Wasserstoff zu neuen Kohlenwasserstoffen. Die bereits erwähnte Synthese des Aethylens ist das einfachste Beispiel von derartigen Synthesen.

4. Es verbinden sich ferner das Acetylen und seine Polymeren direct sowol untereinander, als auch mit andern Kohlenwasserstoffen. Die Vereinigung ist in manchen Fällen eine vollständige, in andern Fällen findet dagegen ein Austritt von Wasserstoff statt. Es vereinigen sich z. B. ohne Austritt von Wasserstoff Aethylen und Acetylen in gleichen Volumen zu Crotonylen [1], ebenso Naphthalin und Acetylen zu Acenaphten.[2] Mit Austritt von Wasserstoff erzeugen zwei Moleküle Benzol das Diphenyl [3], zwei Moleküle Toluol das Anthracen.[4] Ein Molekul Styrolen und ein Molekul Acetylen bilden Naphthalin [5], ein Molekul Styrolen und ein Molekul Benzol bilden Anthracen [6] u. s. w.

5. Alle durch die bisher aufgezählten Reactionen entstehenden Kohlenwasserstoffe bilden die Polymeren des Acetylens oder seiner Derivate. Ihre Formel, auf dasselbe Gasvolum bezogen, wie das Acetylen, enthält daher eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen.

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 4. Serie, IX, 466.
[2] Ebend., 4. Serie, XII, 226.
[3] Ebend., 4. Serie, IX, 454.
[4] Ebend., 4. Serie, XII, 129 u. 131.
[5] Ebend., 4. Serie, XII, 20.
[6] Ebend., 4. Serie, XII, 27.

Hiermit ist die Synthese indessen noch keineswegs abgeschlossen. Werden nämlich die Polymeren des Acetylens durch die Hitze zersetzt, so verwandeln sie sich in Derivate der Methanreihe, welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. So erzeugt der Styrolenwasserstoff oder das Aethylbenzol $C^6 H^5 \cdot C^2 H^5$, Toluol oder Methylbenzol $C^6 H^5 \cdot CH^3$ mit Ausscheidung von Acetylen.[1] Das Styrolen selbst, welches durch directe Synthese erhalten werden kann, mit Wasserstoff zur Rothglut erhitzt, erzeugt dieselben Producte, wie sein Hydrür, namentlich Toluol. Dies ist eine allgemeine Reaction.

6. Es wäre leicht, dies Verzeichniss der pyrogenen Synthesen noch zu erweitern und z. B. zu zeigen, wie ein Theil des Styrolenwasserstoffs oder noch besser ein Theil Styrolen und Wasserstoff, in der angebenen Weise behandelt, sich durch eine molekulare Umlagerung in Dimethylbenzol oder Xylol, einen mit dem Aethylbenzol isomeren Kohlenwasserstoff, verwandelt.[2]

7. Ebenso könnte noch gezeigt werden[3], wie durch directe Condensation des freien Methans, CH_4, durch die Hitze nicht allein Aethylen, ein Derivat von doppelter Condensation

$$2CH^4 = C^2 H^2 + 2H^2,$$

sondern auch das Propylen von dreifacher Condensation,

$$3CH^4 = C^3 H^6 + 3H^2$$

sowie eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ erzeugt wird.

8. Die durch pyrogene Synthese erzeugten Kohlenwasserstoffe stehen mit den Verbindungen, aus denen sie hervorgehen, im allgemeinen in ähnlichen Gleichgewichtsbeziehungen, wie ich sie für die einfachsten

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 4. Serie, XVI, 175.
[2] Ebend., 4. Serie, XVI, 181.
[3] Ebend., 4. Serie, XVI, 149.

Kohlenwasserstoffe angeführt habe.[1] Jeder dieser pyrogenen Kohlenwasserstoffe fängt bei der Rothglut an, sich zu zersetzen. Diese Zersetzung findet ihre Grenze in dem entgegenstehenden Bestreben der Producte, wieder unter sich oder mit den Verbindungen, in deren Gegenwart sie sich bilden, in Verbindung zu treten. Jedesmal, wenn bei hoher Temperatur Acetylen entsteht, und man weiss, wie allgemein es auftritt, so treten gleichzeitig alle pyrogenen Kohlenwasserstoffe auf, die sich von ihm ableiten, und alle zusammen bringen ein schwankendes Gleichgewicht hervor, welches von dem Verhältniss der wirkenden Massen, von der Temperatur und der Dauer der Reactionen abhängig ist. So sieht man, wie das Acetylen alle diese übrigen Kohlenwasserstoffe erzeugt, und wie sie bei jeder Reaction, die bei Rothglühhitze stattfindet, gleichzeitig existiren.

So ist die Entstehung der pyrogenen Kohlenwasserstoffe, welche lange Zeit unaufgeklärt war, durch directe Experimente ausgeführt und durch eine exacte Theorie erklärt. Diese Theorie erklärt die Bildung des Steinkohlentheers und ähnlicher Producte, welche entstehen, wenn organische Stoffe lange der Temperatur der Rothglut ausgesetzt werden.

9. Dies ist das ausgedehnte Gebiet der pyrogenen Synthese. Sie erzeugt, vom Acetylen ausgehend, schliesslich durch ein methodisches System directer und nothwendiger Reactionen die Kohlenwasserstoffe von allen Condensationsgraden und jeder Constitution.

Um die Synthese aller Kohlenwasserstoffe zu vervollständigen, muss weiter gezeigt werden, wie man die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe in einer solchen Weise mit Wasserstoff combiniren (hydrogeniren) kann, dass sie bis zu der jedem Condensationsgrad entsprechenden Sättigungsgrenze gebracht werden.

---

[1] Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XII, 59. Statik der pyrogenen Kohlenwasserstoffe, XII, 469.

IV.

Hydrogenation der Kohlenwasserstoffe (Theorie).

1. Theoretische Grenzen der Sättigung. Zuerst soll die allgemeine Theorie, welche dieser Hydrogenation zu Grunde liegt, erörtert werden, dann die zur Ausführung derselben dienenden Methoden.

Das Methan ist von allen Kohlenwasserstoffen am reichsten an Wasserstoff. Bereits im Vorhergehenden ist bemerkt worden, wie es eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen erzeugt, welche zwei-, dreimal u. s. w. soviel Kohlenstoff in dem gleichen Volum enthalten. Es ist nun die Frage, ob und bis zu welcher Grenze diese condensirten Kohlenwasserstoffe einer Hydrogenation fähig sind. Die Antwort auf diese Frage ergibt sich leicht aus den bekannten Eigenschaften des Methans. Das Methan als ein gesättigter Kohlenwasserstoff vereinigt sich nicht durch einfache Addition mit Wasserstoff, Chlor, den Elementen des Wassers u. s. w. Dagegen verbindet es sich leicht mit diesen einfachen oder zusammengesetzten Körpern auf dem Wege der Substitution. So verliert es z. B. vier Volum Wasserstoff, H^2 und nimmt an deren Stelle vier Volume Chlor, Cl_2, Chlorwasserstoff, HCl, Wasser, H_2O u. s. w. auf. So kann namentlich auch in einem Molekul Methan ein zweites Molekul Methan an Stelle eines gleichen Volums Wasserstoffs treten. Man erhält so den Aethylwasserstoff,

$$CH^2 (CH^4) = C_2 H_6 \text{ (4 Volum),}$$

eine Verbindung, die wir bereits oben erwähnten, aber als den dritten Kohlenwasserstoff

$$CH^3 \text{ (2 Volum)}$$

betrachteten und auf ein halb so grosses Volum bezogen als das Methan. Ohne gerade in absolutem Sinne einen höhern Grad von Richtigkeit auszudrücken,

bezeichnen die gegenwärtigen Formeln einen andern Gesichtspunkt und eignen sich besser für allgemeinere Betrachtungen. Aus der vorhergehenden Ableitung folgt z. B. ohne weiteres, dass der Aethylwasserstoff, ebenso wie das Methan, ein gesättigter Kohlenwasserstoff ist. Er kann sich nicht weiter durch unmittelbare Vereinigung mit Wasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, den Elementen des Wassers verbinden. Dagegen kann er eine ganze Reihe von Substitutionsderivaten bilden, indem der Wasserstoff durch gleiche Gasvolume Wasser, Chlorwasserstoff und jeden andern einfachen oder zusammengesetzten Körper ersetzt werden kann. Die so erhaltenen Körper werden im allgemeinen gesättigte Verbindungen sein, wie das Methan und der Aethylwasserstoff, vorausgesetzt, dass der zweite zur Bildung mitwirkende Körper es ebenfalls ist.

Man kann dem Aethylwasserstoff noch Wasserstoff entziehen, wodurch, wie wir bereits gesehen haben, zwei neue Kohlenwasserstoffe von derselben Condensation entstehen,

das Aethylen $C_2 H_2 = C_2 H_6 - H_2$
und das Acetylen $C_2 H_2 = C_2 H_4 - H_2$.

Diese neuen Kohlenwasserstoffe sind nicht gesättigt. Das Aethylen kann sich mit zwei Volumen Wasserstoff oder eines beliebigen andern einfachen oder zusammengesetzten Körpers verbinden. Das Aethylen wollen wir daher einen *ungesättigten Kohlenwasserstoff der ersten Ordnung* nennen:

$$C_2 H_4 (-) + H^2 = C^2 H^4 (H^2).$$

Ebenso ist das Acetylen ein *ungesättigter Kohlenwasserstoff der zweiten Ordnung*:

$$C^2 H^2 (-) (-).$$

Er kann sich mit Wasserstoff und andern einfachen oder zusammengesetzten Körpern nach zwei bestimmten

Volumverhältnissen verbinden, sowol nach gleichen Volumen,

$$C^2 H^2 (-) (-) + H^2 = C^2 H^4 (-),$$

als auch im Verhältniss von einem Volum Acetylen zu zwei Volumen des andern Körpers,

$$C^2 H^2 (-) (-) + 2H^2 = C^2 H^6.$$

Diese wichtige Unterscheidung zwischen gesättigten Kohlenwasserstoffen und andern Verbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen lässt sich noch weiter, ja ganz unbestimmt ausdehnen. Nehmen wir z. B. mit dem Aethylwasserstoff dieselben Umwandlungen vor, wie mit dem Methan. Ersetzen wir in demselben den Wasserstoff durch ein drittes Methanmolekul, so erhalten wir den Propylwasserstoff $C^3 H^8$, einen gesättigten Kohlenwasserstoff, in welchem der Kohlenstoff dreimal so condensirt ist, als im Sumpfgas:

$$C^2 H^4 (H^2) \text{ erzeugt } C^2 H^4 (CH^4) \text{ oder } C^3 H^8.$$

Der Propylwasserstoff erzeugt ebenso durch eine weitere Methansubstitution den Butylwasserstoff, in welchem der Kohlenstoff viermal so stark condensirt ist, als im Methan:

$$C^3 H^6 (H^2) \text{ erzeugt } C^3 H^6 (CH^4) \text{ oder } C^4 H^{10}.$$

So erhält man durch fortgesetzte Methansubstitutionen die ganze Reihe der methanartigen oder absolut gesättigten Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$.

Ebenso ist das Aethylen der Prototyp der äthylenartigen Kohlenwasserstoffe. Sie sind ungesättigte Verbindungen der ersten Ordnung, welche aus den vorhergehenden durch Austritt von Wasserstoff hervorgehen. Ihre allgemeine Formel $C_n H_{2n} (-)$.

Das Acetylen ist der Typus der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe, der ungesättigten Verbindungen der zweiten Ordnung: $C_n H_{2n-2} (-) (-)$.

Es gibt ausserdem noch Reihen mit geringerm Wasser-

stoffgehalt, d. h. ungesättigte Kohlenwasserstoffe der dritten, vierten u. s. w. Ordnung. Es sind hier indessen neue Betrachtungen zu berücksichtigen, die wir kurz anführen müssen, bevor wir zur Erörterung der experimentellen Methoden der Hydrogenation schreiten können.

2. Theorie der relativen Sättigungen. Jeder ungesättigte Kohlenwasserstoff erreicht mit nascirendem Wasserstoff behandelt nicht immer auf einmal und ohne Schwierigkeiten die äusserste Grenze der Sättigung. Oft existirt eine solche Verbindung in verschiedenen isomeren Zuständen, welche verschiedenen Sättigungscapacitäten entsprechen. Die molekulare Structur scheint bei der Bildung dieser neuen Körper eine Art Contraction zu erleiden, welche ausserdem durch ein progressives Freiwerden von Wärme begleitet ist. Dies führt uns auf eine der wichtigsten Theorien der Chemie, die Theorie des Benzols und der aromatischen Verbindungen.

Das Benzol müsste der Formel $Є^6 H^6$ entsprechend ein ungesättigter Kohlenwasserstoff der vierten Ordnung und daher im Stande sein, bis zu acht Aequivalenten Wasserstoff zu binden,

$$Є^6 H^6 + 4H^2 = Є^6 H^{14}.$$

Es existirt nun allerdings ein Kohlenwasserstoff von dieser Formel und Constitution, das vor kurzem entdeckte Propargyl. Das Benzol verhält sich indessen in den meisten Reactionen wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff, d. h. wie eine Verbindung, die sich nicht durch Addition, sondern nur durch Substitution mit andern Körpern vereinigen kann. Es zeigt in den meisten Fällen ein ähnliches Verhalten wie das Methan.

Diese Analogien waren den Chemikern bereits aufgefallen, als Kékulé dieselben durch eine neue, die sogenannte Theorie der aromatischen Reihe zu interpretiren suchte, während er gleichzeitig die Isomerien

durch die relative Lage der substituirten Wasserstoffatome erklärte.[1]

Er nimmt an, der Kohlenstoff sei vierwerthig, d. h. ein Atom desselben sei im Stande sich mit vier Atomen Wasserstoff oder eines andern Elements zu verbinden, wie es z. B. im Sumpfgas der Fall ist. Weiter nimmt er an, im Benzol sei jedes Kohlenstoffatom gleichzeitig durch ein Atom Wasserstoff und zwei andere Kohlenstoffatome gesättigt, sodass das eine dieser Atome durch ein, das andere durch zwei Verwandtschaftseinheiten mit ihm verbunden ist. Lässt man diese eigenthümliche Hypothese gelten, so ist das Benzol allerdings eine gesättigte Verbindung, wie das Sumpfgas.

Die Isomerien der Benzolderivate lassen sich nun leicht durch Formeln ausdrücken, die sich aus dieser Hypothese ergeben. Das Benzol enthält sechs Wasserstoffatome. Denken wir uns diese sechs Atome an die sechs Ecken eines regelmässigen Sechsecks vertheilt[2] und ersetzen eins derselben durch ein anderes Atom oder einen Atomcomplex, z. B. ein Atom Chlor, so kann es, da die sechs Wasserstoffatome absolut gleichwerthig sind, nur ein Monochlorbenzol geben. Ersetzen wir nun ein zweites Wasserstoffatom durch ein Atom Chlor, so kann dasselbe das dem zuerst eliminirten Wasserstoffatom benachbarte Atom ersetzen (Substitution a b), oder es kann an die Stelle eines Wasserstoffatoms treten, welches vom ersten durch ein Atom oder durch zwei Atome Wasserstoff getrennt ist (Substitution a c und a d). Andere Fälle sind offenbar nicht möglich und es können demnach drei isomere Dichlorbenzole, drei Dibrombenzole, drei Nitrochlorbenzole u. s. w. existiren. Die Existenz derselben ist wirklich nachgewiesen. Die beiden aufeinander folgenden Substitutionen können durch verschiedene Ele-

[1] Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, VIII, 159 (1866).
[2] Ebend., 4. Serie, VIII, 177 (1866).

mente oder Radicale bewirkt werden. Aehnliche Betrachtungen lassen sich auf die durch drei, vier, fünf und mehr Substitutionen erzeugten Körper anwenden. Wenn endlich der Wasserstoff des Benzols nicht durch einen einfachen, sondern einen zusammengesetzten Körper, namentlich einen Kohlenwasserstoff (Methylbenzol oder Toluol, Dimethylbenzol u. s. w.) ersetzt wird, so kann der resultirende Körper durch neue Reactionen zwei Reihen metamerer Verbindungen erzeugen, je nachdem neue Substitutionen im Benzol (dem Kern) oder in dem andern Kohlenwasserstoff (der Seitenkette) stattfinden.

Ohne das Verdienst dieser geistreichen Theorie zu bestreiten, welche eine Menge von Arbeiten hervorgerufen hat, muss doch bemerkt werden, dass sie mit der Fundamentalhypothese Kékulés, d. h. mit der Annahme der alternirenden Bindung der Kohlenstoffatome durch eine und durch zwei Valenzen, nicht in einem nothwendigen Zusammenhang steht. Diese Hypothese ist daher entbehrlich und hat das Unangenehme, dass sie in die Wissenschaft gewisse mystische Betrachtungen einführt, die für den Erfolg derselben gewiss nicht gleichgültig gewesen sind.

Die specielle Constitution des Benzols, sowie die Natur und die Anzahl seiner isomeren Derivate kann in einer viel klarern Weise erklärt werden, indem man sich auf die Synthese des Benzols stützt.[1] Das Benzol ist auf synthetischem Wege durch directe Vereinigung dreier Moleküle Acetylen dargestellt worden, von welchem es also eine experimentell dargestellte polymere Verbindung ist. Eins dieser drei Moleküle bindet die beiden andern genau in derselben Weise, wie es in einer andern Reaction den Wasserstoff bindet, um

---

[1] Berthelot, Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, XII, 5 u. 64 (1867). — Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, XI, 360.

einen gesättigten Kohlenwasserstoff, den Aethylwasserstoff zu bilden:

$$C^2 H^2 (-) (-)$$
$$C^2 H^2 (H^2) (H^2)$$
$$C^2 H^2 (C^2 H^2) (C^2 H^2)$$

Dies Fundamentalmolekul wird in beiden Fällen gesättigt sein, absolut im Aethylwasserstoff, relativ im Benzol. Wenn man daher annimmt, dass dieses Fundamentalmolekul sich die beiden andern in den Reactionen vollkommen unterordnet, so muss sich das Benzol im allgemeinen wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff, ähnlich dem Aethylwasserstoff, verhalten. Es wird namentlich Substitutionsderivate erzeugen. Es wird drei Reihen derselben erzeugen, weil es durch die Vereinigung dreier verschiedener und symmetrischer Kohlenwasserstoffmoleküle gebildet ist. Ein viertes Molekul, zum Benzol hinzugefügt, wird eine dissymmetrische Rolle spielen und neue Isomerien erzeugen u. s. w. Kurz, man kommt zu denselben allgemeinen Folgerungen wie oben, nimmt aber den Ausgangspunkt von einem klaren, einfachen und den allgemeinen Ideen der Chemie entsprechenden Begriff. Das so in die Wissenschaft eingeführte neue und bestimmte Princip der relativen Sättigungen ist nicht nur auf das Benzol, sondern auch auf das Styrolen, das Naphthalin, das Anthracen, überhaupt auf die verschiedenen pyrogenen Kohlenwasserstoffe anwendbar, deren Hauptreactionen es exact und besser, als jede andere Hypothese, erklärt.[1]

V.

Experimentelle Methoden der Hydrogenation.

1. Die Vereinigung des Wasserstoffs mit den Kohlenwasserstoffen kann direct ausgeführt werden, d. h. in-

[1] Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, XI, 360.

dem man freien Wasserstoff mit freiem Kohlenwasserstoff erhitzt. Dies ist beim Aethylen und den verschiedenen andern pyrogenen Kohlenwasserstoffen der Fall. (Siehe oben.)

2. Leichter vollzieht sich jedoch die Reaction mit Hülfe nascirender Körper. So können das Aethylen und das Propylen zuerst mit Brom vereinigt werden, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur mit ihnen verbindet. Werden dann die Bromide mit Jodkalium und Wasser[1] auf 275 Grad erhitzt, so verwandeln sie sich in Aethylwasserstoff und Propylwasserstoff. Dies ist die erste Methode, durch welche es gelungen ist, Wasserstoff an einen gegebenen Kohlenwasserstoff zu binden. Man hat auch häufig mit Erfolg die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die Jodwasserstoffäther angewandt, Aether, die mit Hülfe der Kohlenwasserstoffe und der Jodwasserstoffsäure dargestellt werden können.

3. Allein diese partiellen Methoden sind durch eine universelle Methode in den Hintergrund gedrängt worden, durch welche die organischen Verbindungen reducirt und mit Wasserstoff gesättigt werden können. Diese Methode wurde in den Jahren 1867—70 von Berthelot bekannt gemacht.[2]

Nach dieser Methode kann jede beliebige organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff verwandelt werden, welcher in der Regel dieselbe Menge Kohlenstoff und die höchste Menge Wasserstoff enthält, d. h. welcher unter allen von dieser Zusammensetzung der am meisten gesättigte ist. Von den Alkoholen und den Fettsäuren bis zu den aromatischen Körpern, von den fast mit Wasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe bis zu den pyrogenen Kohlenwasserstoffen

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LI, 54 (1857).

[2] Bulletin de la Société chimique, VII—XI. — Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XX, 392.

vom höchsten Kohlenstoffgehalt, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen, von den wasserstoffhaltigen Grundstoffen bis zu ihren Perchlorderivaten, von den Amiden und den Aethylbasen bis zum Cyan und den complicirten Stickstoffverbindungen, wie Indigotin und Albumin bewährt sich die Methode ohne Ausnahme. Sie ist sogar auf die schwarzen Substanzen, wie Ulmin, Steinkohle, Holzkohle, anwendbar, also auf Körper, von denen man gewöhnlich annahm, dass sie ausserhalb des Gebietes der regelmässigen Reactionen ständen. Diese unbegrenzte Ausdehnung der Anwendbarkeit rechtfertigt für diese Methode die Bezeichnung einer universellen.

Die angeführten Resultate können durch einen einzigen Process erreicht werden. Dieser Process besteht darin, dass man die organische Verbindung in einem geschlossenen Rohr zehn bis zwanzig Stunden lang mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure auf 275 Grad erhitzt. Die Säure muss als kalt gesättigte wässerige Lösung, deren Dichtigkeit die doppelte des Wassers ist, angewendet werden. Man kann den unter diesen Umständen entwickelten Druck bis auf den hundertsten Theil einer Atmosphäre berechnen.

Die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus dem Umstand, dass diese Säure in wässeriger Lösung bei 275 Grad und selbst noch niedriger Temperatur beginnt, sich in Jod und Wasserstoff zu zersetzen. Bei Gegenwart organischer Substanzen vollzieht sich dieselbe Zersetzung und der grösste Theil des freiwerdenden Wasserstoffs verbindet sich mit den organischen Körpern, während ein anderer Theil dieses Wasserstoffs frei wird.

Man erhält so nicht nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe, $Ꞓ_n H_{2n+2}$, sondern durch Aenderung der Menge und der Concentration der Jodwasserstoffsäure oder der Temperatur gelingt die Ausführung aller zwischenliegenden Reductionen. Das Terebenten $Ꞓ_{10} H_{16}$ z. B. liefert successive die drei Kohlenwasserstoffe $Ꞓ_{10} H_{18}$, $Ꞓ_{10} H_{20}$, $C_{10} H_{22}$, das Naphthalin $Ꞓ_{10} H_8$ liefert

die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$, $C_{10}H_{12}$, $C_{10}H_{14}$ und endlich $C_{10}H_{22}$ u. s. w.

Die allgemeine Methode der Hydrogenation führt in gleicher Weise bei einfachen und bei complexen Verbindungen zum Ziel, d. h. bei Verbindungen, welche durch Vereinigung zweier einfacherer Verbindungen gebildet sind, deren Reactionen in gewissen Metamorphosen zur Erscheinung kommen.

Ausserordentlich vollkommene Verwandlungen beobachtet man bei der Reduction einfacher Verbindungen. Die ganze Masse des beim Experiment angewandten Körpers erleidet die durch die Gleichung ausgedrückte Verwandlung. Dies findet namentlich bei denjenigen Kohlenwasserstoffen statt, welche durch successive Vereinigung mehrerer Sumpfgasmoleküle entstanden sind.

Was die complexen Verbindungen betrifft, so spalten sie sich in der Regel unter dem Einfluss der reducirenden Wirkung und reproduciren die beiden Kohlenwasserstoffe, welche ihre Erzeuger repräsentiren. Es ergibt sich hieraus eine neue allgemeine Methode der Spaltung, die sowol auf complexe Verbindungen, die man durch bekannte Mittel spalten konnte, wie die Aether und Amide als auch auf gewisse Basen und Kohlenwasserstoffe anwendbar ist.

Die Theorie der complexen Kohlenwasserstoffe, sowie die der polymeren Kohlenwasserstoffe ist so in überraschender Weise aufgeklärt worden, sei es, dass sich der Kohlenwasserstoff unter Einwirkung des Reagens spaltet, sei es, dass er einen einzigen, mit Wasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoff erzeugt, welcher den Kohlenstoff in demselben Condensationszustand enthält, wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff. Die Untersuchung des Styrolens, des Aethylbenzols, des Naphthalins, des Anthracens, der polymeren Derivate des Acetylens, des Aethylens, Propylens, Amylens, Terebens u. s. w. liefern in dieser Hinsicht die entscheidensten Resultate, kurz es gibt kaum ein allgemeines

Problem der organischen Chemie, welches nicht von dieser Methode unerwartete Lösungen oder wenigstens Aufklärung erwarten dürfte.

4. Zum Schluss mögen hier noch einige synthetische Anwendungen der neuen Methode erwähnt werden.

Eine solche ist z. B. die Verwandlung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs in seinen nächst höhern homologen. Den Aethylwasserstoff, $C_2 H_6$, verwandelt man z. B. durch Einwirkung von Chlor in Chlorwasserstoffäther, $C_2 H_4 (HCl)$; dieser wird dann durch Cyankalium in Cyanwasserstoffäther $C_2 H_4 (CHN)$ übergeführt, und dieser letztere konnte durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vollständig in Propylwasserstoff $C_2 H_4 (CH_4)$ oder $C_3 H_8$ verwandelt werden. Dieselbe Reihe von Experimenten, mit dem Propylwasserstoff vorgenommen, gestattet, zum Butylwasserstoff $C_4 H_{16}$ fortzuschreiten und so die ganze Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu durchlaufen.

Man kann sogar zwei Stufen auf einmal weitergehen. Das Aethylenbromid $C^2 H^4 Br^2$ kann z. B. in Aethylencyanid $C^2 H^2 (CHN) (CHN)$ und das letztere in Bernsteinsäure und dann in Butylwasserstoff $C_4 H_{10}$ verwandelt werden.

Dieselben Reactionen gestatten auch noch, durch einfache Hydrogenation direct vom Acetylen zum Methan überzugehen. Acetylen und Stickstoff verbinden sich durch Einwirkung des elektrischen Funkens direct zu Cyanwasserstoffsäure, und diese letztere, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, verwandelt sich in Methan.

$$2(CH) + NN = 2CHN; \quad CHN + 3H_2 = CH_4 + NH_3$$

VI.

Gleichzeitige Condensationen der nascirenden Kohlenwasserstoffe.

1. Im Vorhergehenden sind die Methoden genauer beschrieben worden, durch welche man zunächst die

ersten Kohlenwasserstoffe aus ihren Elementen darstellt, und durch welche man sie direct unter sich oder mit dem Wasserstoff combinirt. Die Wichtigkeit dieser Methoden rechtfertigt die eingehende Entwickelung, welche ihnen gewidmet worden ist. Allein es sind nicht die einzigen, sondern vor ihrer Entdeckung kannte man bereits complicirtere, aber doch in ihrer Anwendung nicht weniger entscheidende Methoden.[1]

Der Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs verbinden sich, wenn man die beiden Gase auf erhitztes Kupfer einwirken lässt. Sie entwickeln auf diese Weise Sumpfgas:

$$CS^2 + 2H^2S - 2S^2 = CH^4.$$

Ein Theil dieses Sumpfgases condensirt sich übrigens im Moment der Entstehung zu Aethylen.

2. Das Kohlenoxyd und das Wasser bilden durch ihre Vereinigung eine erste organische Materie, die Ameisensäure. Lässt man nun in dieser Verbindung den Kohlenstoff des Kohlenoxyds und den Wasserstoff des Wassers im nascirenden Zustand aufeinander einwirken, so verbinden sich diese beiden Elemente zu Sumpfgas. Dies Gas entsteht in der That in grosser Menge bei der trockenen Destillation des Barytformiats.

$$4CHBaO^2 = CH^4 + 2CO^3Ba + CO^2$$

Das so erzeugte Methan erleidet aber dieselben Condensationen, wie das freie Methan, wenn es zur Rothglut erhitzt wird, d. h. ein Theil dieses Gases verwandelt sich in Aethylen, C^2H^4:

$$2CH^4 = C^2H^4 + 2H^2;$$

in Propylen, C^3H^6 und in noch stärker condensirte Kohlenwasserstoffe.

Dieselben gleichzeitigen Condensationen sind noch deutlicher unter den Bedingungen der Darstellung des

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, LIII. 69 (1858).

Methans zu beobachten, d. h. bei der Destillation des Natriumacetats, eines Körpers, der übrigens ein regelmässiges Aethylenderivat ist. Bei dieser Destillation, namentlich wenn dieselbe rasch vor sich geht, condensirt sich eine beträchtliche Menge des Methans zu Aethylen, $C^2 H^4$, Propylen, $C^3 H^6$, Butylen, $C^4 H^8$, Amylen, $C^5 H^{10}$ u. s. w. kurz, mehrere Moleküle Methan condensiren sich mit Wasserverlust und liefern die Reihe der Kohlenwasserstoffe:

$$^n(CH^4 - H^2) = C^n H^{2n}.$$

Man sieht, wie die während des *Status nascendi* bewirkten gleichzeitigen Condensationen synthetisch die ganze Reihe der äthylenartigen Kohlenwasserstoffe liefert, eine Reihe, zu welcher eine so grosse Menge von Körpern der organischen Chemie gehört.

Ein Umstand, durch welchen diese schwierigen Experimente eine vollkommene Zuverlässigkeit erreicht haben, ist der, dass man bei ihrer Darstellung von rein mineralischen, stets mit sich selbt identischen Materien, wie z. B. Wasser und Bariumcarbonat, ausging. Man hat mit der grössten Sorgfalt die Anwendung eines wenn auch einfachen Körpers vermieden, der ursprünglich aus organischen Körpern entstanden ist. Endlich hat man die Resultate vollkommen zu bestätigen versucht, indem man alle Kohlenwasserstoffe isolirte und gewisse Umwandlungen mit ihnen vornahm, um sie in krystallisirte Verbindungen überzuführen.[1]

VII.

Successive Combinationen der nascirenden Kohlenwasserstoffe.

Die freien Kohlenwasserstoffe können, wie wir gesehen haben, unter dem Einfluss der Hitze direct mit-

[1] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LIII, 69 (1858).

einander vereinigt werden. Allein dieses Resultat lässt sich nur mit einigen und namentlich mit den unvollständigen Kohlenwasserstoffen erreichen. Die absolut oder auch nur relativ gesättigten Kohlenwasserstoffe sind fast gar nicht direct miteinander combinirt worden. Indessen zeigt die pyrogene Synthese des Diphenyls aus Benzol,

$$2 C^6 H^6 = C^6 H^4 (C^6 H^6) + H^2$$

die Möglichkeit derartiger Synthesen.

Man erreicht das Ziel leichter, wenn man zwei Körper im *Status nascendi* nimmt.

So hat Würtz die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe zu je zweien combinirt, indem er Natrium auf das Gemenge ihrer Jodwasserstoffäther einwirken liess.[1] Fittig und Tollens haben auf diese Weise das Toluol und die übrigen Kohlenwasserstoffe, die durch Vereinigung von Benzol mit den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe entstehen, dargestellt.[2] Durch Anwendung des Zinkäthyls und der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen hat man seitdem eine Menge analoger Reactionen ausgeführt. Man kann auch die beiden nascirenden Kohlenwasserstoffe erhalten und aufeinander einwirken lassen, indem man die gleichzeitige Elektrolyse zweier organischer Salze ausführt[3] oder auch die trockene Destillation eines Gemenges der beiden Salze[4], wodurch eine neue Art der Pyrosynthese der Kohlenwasserstoffe begründet ist.

VIII.

Wir haben eine Uebersicht über die Methoden gegeben, nach denen die Synthese der Kohlenwasserstoffe

---

[1] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLIV, 275 (1855).
[2] Annalen der Chemie u. Pharmacie, LXXXI, 303 (1864).
[3] Würtz, a. a. O.
[4] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie. XII, 36 (1867).

ausgeführt werden kann. Diese Methoden sind allgemein und gestatten die Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen. Sie bilden daher das Band, welches die organische und die unorganische Chemie vereinigt, indem beide von denselben Principien der Molekularmechanik ausgehen.

Betrachten wir den Charakter der neuen Methoden etwas genauer im Gegensatz mit den ältern Processen.

Früher wurden die Kohlenwasserstoffe stets durch Zerstörung der organischen Verbindungen dargestellt. Durch diese Zersetzung, welche im allgemeinen durch dem Einfluss der Wärme bewirkt wird, theilen sich die Elemente der Verbindung in zwei ungleiche Theile. Ein Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbrennt vollständig auf Kosten ihres Sauerstoffs, während der andere Theil der Elemente sich in Form von Körpern trennt, welche leichter brennbar sind, als die ursprüngliche Substanz. Diese Körper sind im allgemeinen einfacher, nicht nur durch ihre Zusammensetzung, sondern auch durch die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente, welche ihre Formel enthält. Daher ist der Vorgang, durch welchen sie erzeugt werden, so wie man ihn früher aufgefasst hatte, ein rein analytischer. Dieser Vorgang führt uns nicht einen Schritt der Synthese der Kohlenwasserstoffe näher, denn er setzt die Präexistenz der Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, um deren Darstellung es sich handelt, voraus.

Dies ist leicht einzusehen, wenn man sich daran erinnert, wie in der Natur die Kohlenwasserstoffe entstehen und durch welche Processe die Chemiker dieselben lange Zeit darstellten.

Das Sumpfgas, $\text{Ɵ}H^4$, entsteht, wie sein Name sagt, durch freiwillige Zersetzung von Pflanzenmassen, die auf dem Boden des Wassers angehäuft sind.

Die schlagenden Wetter der Steinkohlengruben, das brennbare Gas, welches an vielen Orten der Erde entströmt, z. B. an dem im Alterthum so berühmten Berg

Chimära, zu Baku in der Nähe des Kaspischen Meeres, wo das brennende Gas von den Feueranbetern verehrt wird, endlich das Gas der Schlammvulkane, alle diese Gase bestehen aus mehr oder weniger reinem Sumpfgas. In allen diesen Fällen scheint es sich freiwillig durch Zersetzung organischer Materien zu bilden.

Lange Zeit waren dies die einzigen bekannten Quellen des Sumpfgases, und die Chemiker, die es nicht künstlich darzustellen verstanden, mussten es in stagnirenden Wassern aufsammeln. Später machte man indessen die Bemerkung, dass sich dasselbe Gas bei der Zerstörung der meisten organischen Substanzen durch Hitze bildet. So findet es sich in grosser Menge im Leuchtgas, welches durch Destillation der Steinkohlen, einer complicirten Substanz organischen Ursprungs, gewonnen wird. Jetzt stellt man das Sumpfgas nach dem Vorgange von Persoz durch Destillation der essigsauren Salze bei Gegenwart von überschüssigem Alkali dar. Man sieht, dass alle diese Processe auf der Zerstörung einer präexistirenden organischen Verbindung beruhen.

Das ölbildende Gas $C^2 H^4$, bildet sich bei der trockenen Destillation einer grossen Menge organischer Materien, namentlich solcher, die wenig Sauerstoff enthalten, wie der Harze, der Fette, des Kautschuks u. s. w. Es bildet einen Bestandtheil des Leuchtgases. Man stellt es gewöhnlich aus dem Alkohol, d. h. aus einem Product der Zuckergärung, dar.

Was das Propylen, $C^3 H^6$, das Butylen, $C^4 H^8$, das Amylen, $C^5 H^{10}$, und die analogen Kohlenwasserstoffe betrifft, so stellt man sie entweder aus den correspondirenden Alkoholen oder durch trockene Destillation vieler organischer Salze dar, welche sämmtlich complicirter sind, als die resultirenden Kohlenwasserstoffe. Alle diese Kohlenwasserstoffe gehören zu derselben Reihe, deren Anfangsglied das ölbildende Gas ist. Alle enthalten den Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichen Aequivalenten, aber in verschiedenen Condensationsgraden.

Das Naphthalin, $C^{10}H^{8}$, das Benzol, $C^{6}H^{6}$, und das Anthracen, $C^{14}H^{10}$, gehören nicht zu dieser Reihe. Allein bis auf die neueste Zeit hat man sie ebenso wie die vorhergehenden, nur aus organischen Verbindungen, z. B. Steinkohlentheer, Oelen, Benzoësäure u. s. w. dargestellt.

Diesen auf die Analyse begründeten Processen kann man jetzt die im ersten Buch entwickelten synthetischen Methoden gegenüberstellen. Sie befolgen das entgegengesetzte Verfahren und bewirken die vollkommene Synthese der Kohlenwasserstoffe nach allgemeinen Methoden und nach regelmässigen Gesetzen. Wir wollen jetzt dazu übergehen, die Anwendung dieser Ideen und Gesetze zur Darstellung der andern Functionen näher zu betrachten.

IX.

Darstellung der andern chemischen Functionen aus den Kohlenwasserstoffen.

Alle chemischen Functionen können vermittels der Kohlenwasserstoffe auf synthetischem Wege dargestellt werden. Diese Darstellung kann direct ausgeführt werden, d. h. durch unmittelbare Verwandlung eines Kohlenwasserstoffs in einen Alkohol, einen Aldehyd, eine Säure, eine Basis, ein Amid u. s. w.; oder diese Darstellung kann indirect ausgeführt werden, indem man z. B. zuerst einen Alkohol darstellt, den man dann in einen Aldehyd, eine Säure u. s. w. verwandelt. Es sollen hier nur die allgemeinsten Methoden angeführt werden, d. h. die Methoden zur Synthese der Alkohole und für die übrigen Functionen diejenigen Synthesen, welche von der Darstellung der Alkohole unabhängig sind.

1. Die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Alkohole wird durch Einführung der Elemente des Wassers hervorgebracht, welche bald den Wasserstoff substituiren,

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{CH^2 (H^2)} \quad . \; . \; . \quad \underset{\text{Metylalkohol}}{CH^2 (H^2O)}$$

bald sich ohne Austritt von Wasserstoff mit dem Kohlenwasserstoff vereinigen,

$$\underset{\text{Aethylen}}{C^2 H^4 (—)} \quad . \; . \; . \quad \underset{\text{Gemeiner Alkohol.}}{C^2 H^4 (H^2O)}$$

Die Bildung der Alkohole ist zu wichtig, als dass sie in dieser Kürze erledigt werden könne. Wir wollen jedoch hier nicht näher auf dieselbe eingehen, da sie den Gegenstand des nächsten Kapitels bilden wird.

2. Die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Aldehyde kann durch directe Oxydation bewirkt werden. Dies ist eine allgemeine Methode.[1]

So verwandelt sich das Aethylen, mit reiner Chromsäure behandelt, in Aldehyd:

$$C^2 H^4 + O = C^2 H^4 O;$$

ebenso verwandelt sich das Kamphen in Kampher, dessen Synthese so erreicht ist:

$$C^{10} H^{16} + O = C^{10} H^{16} O.$$

Man kann auch in einem Kohlenwasserstoff der Methan- oder der Benzolgruppe den Wasserstoff durch Chlor und dieses sodann durch Sauerstoff ersetzen:

$$\underset{\text{Toluol}}{C^7 H^6 (H^2)} \quad . \; . \; . \; . \quad C^7 H^6 (Cl^2) \quad . \; . \; . \quad \underset{\text{Benzoylaldehyd.}}{C^7 H^6 (O).}$$

Die Darstellung des Bittermandelöls, d. h. des Benzoylaldehyds wird in der Weise selbst fabrikmässig ausgeführt.[2]

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XIX, 457 (1870). — Comptes rendus, LXXIX, 1097 (1874); LXXX, 1425.

[2] Diese Methode wurde durch die Arbeiten zahlreicher Gelehrten über das gechlorte Chloräthyl, das Benzylidenchlorid und das Toluol nach und nach in die Wissenschaft eingeführt.

Die primären Aldehyde sind nicht die einzigen Körper, welche man in dieser Weise erhält. Die Acetone und Chinone entstehen ebenfalls durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. Aus Propylen erhält man z. B. gleichzeitig die beiden isomeren Körper Aldehyd und Aceton, durch die gleichzeitige Zersetzung der drei Kohlenstoffgruppen, durch deren Vereinigung das Propylen gebildet ist. Endlich folgt aus den Arbeiten Gräbe's, dass die pyrogenen Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen ein Chinon, eine Art Phenolaldehyd, liefern. Bei diesem Process treten die Elemente des Wassers, welche sich durch die Oxydation des Wasserstoffs bilden, sofort an die Stelle eines andern Theils Wasserstoff:

Anthracen $C^7 H^6 (H^2) (H^2)$,
Antrachinon $C^7 H^6 (H^2O) (O)$.

3. Die Verwandlung der Kohlenwasserstoffe in Säuren kann ebenfalls durch directe Oxydation bewirkt werden. Das Acetylen verwandelt sich durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in Oxalsäure [1]:

$$C^2 H^2 + 2O^2 = C^2 H^2 O^4.$$

Die Oxalsäure ist so durch totale Synthese aus ihren drei Elementen hervorgebracht. Es ist dies eine allgemeine Methode zur Synthese der zweibasischen Säuren, entweder aus den Kohlenwasserstoffen der Acetylengruppe, oder aus denen der Aethylengruppe, welche unter Austritt von Wasserstoff dieselben Säuren bilden.

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylengruppe, in einer etwas andern Weise oxydirt, nämlich durch reine Chromsäure, liefern synthetisch die einbasischen Säuren:

$$\underset{\text{Acetylen}}{C^2 H^2} + O + H^2 O = \underset{\text{Essigsäure.}}{C^2 H^4 O^2}$$

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 4. Serie, XV, 343 (1868).

Auch dieses ist eine allgemeine Methode.[1] Sie ist auch auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe anwendbar:

$$C^5 H^{10} + O^2 = C^5 H^{10} O^2$$

Amylen — Valeriansäure.

und selbst auf die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe:

$$C^5 H^{12} + O^3 = C^5 H^{10} O^2 + H^2 O.$$

Das Toluol[2] und die übrigen Kohlenwasserstoffe der Benzolgruppe können ebenfalls durch regelmässige Reactionen oxydirt und in einbasische, zweibasische u. s. w. Säuren verwandelt werden.

Ebenso dienen die Chlorverbindungen als regelmässige Zwischenglieder für diese Oxydationen, wie zuerst durch die Arbeiten von Dumas über die Verwandlung des Chloroform in Ameisensäure[3] nachgewiesen worden ist:

$$CH^4 \;\ldots\; CHCl^3 \;\ldots\; CH^2 (O^2)$$

Methan — Ameisensäure.

Ebenso verwandelt sich das Acetylendichlorid in Essigsäure, das Acetylentetrachlorid in Glycolsäure und das Kohlensuperchlorid in Oxalsäure.[4]

$C^2 H^2 Cl^2$	wird	$C^2 H^2 O\ (H^2 O)$	oder	$C^2 H^4 O^2$
$C^2 H^2 Cl^4$	„	$C^2 H^2 O^2\ (H^2 O)$	„	$C^2 H^4 O^3$
$C^2 Cl^6$	„	$C^2 O^3\ (H^2 O)$	„	$C^2 H^2 O^4$.

4. und 5. Die directe Umwandlung der Kohlen-

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXIII, 212 (1871). — Ebend., 5. Serie, VI, 449 (1875).

[2] Deville, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, III, 171 (1841). — Die Reaction ist erst seit zwanzig Jahren bekannt. Sie hat nach und nach in der Wissenschaft Aufnahme gefunden, ohne dass man sie auf einen bestimmten Namen zurückführen könnte.

[3] Annales de chimie et de phys., 2. Serie, LVI, 120 (1834).

[4] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XIX, 435 (1870). — 3. Serie, LIV, 89 (1858).

wasserstoffe in Stickstoffverbindungen, wie Amide und Basen kann nicht nach einer allgemeinen Methode ausgeführt werden. Indessen wird es vom Standpunkte der chemischen Mechanik aus nützlich sein, einige bemerkenswerthe Umstände anzuführen, unter denen diese Umwandlung ausführbar ist. Der Stickstoff vereinigt sich z. B. unter dem Einflusse des elektrischen Funkens[1] direct mit dem Acetylen und bildet das einfachste der Nitrite, die Cyanwasserstoffsäure:

$$C^2 H^2 + N^2 = 2 CHN.$$

Um aber im allgemeinen ein Amid zu erhalten, muss man zunächst aus einem Kohlenwasserstoff die correspondirende Säure darstellen. Die Reaction des Ammoniaks auf diese letztere erzeugt dann unter geeigneten Bedingungen das gesuchte Amid.

Ebenso erhält man synthetisch eine Basis, das Anilin, durch directe Einwirkung des Ammoniaks auf einen Kohlenwasserstoff, das Benzol, bei Rothglut[2]

$$C^6 H^4 (H^2) + NH^3 = C^6 H^4 (NH^3) + H^2.$$

Allein es ist dies eine wenig ergiebige und isolirt stehende Reaction. Um einen Kohlenwasserstoff in eine Basis umzuwandeln, dienen namentlich zwei allgemeine Reactionen, nämlich: die Darstellung eines Chlorderivats, welches die Rolle eines Aethers spielt, welches man dann mit Ammoniak behandelt:

$$\underset{\text{Methan}}{CH^2 (H^2)} \ldots CH^2 (HCl) \ldots \underset{\text{Methylamin}}{CH^2 (NH^3)}$$

oder die Darstellung eines Nitroderivats, welches man durch nascirenden Wasserstoff in eine Basis überführt:

$$\underset{\text{Benzol}}{C^6 H^4 (H^2)} \ldots C^6 H^4 (NO^2 H) \ldots \underset{\text{Anilin.}}{C^6 H^4 (NH^3).}$$

---

[1] Berthelot, Ann. de chimie et de phys., 4. Serie, XVIII, 162 (1869).

[2] Ebend., 4. Serie, XII, 91 (1867).

6. Die Metallradicale endlich können in gewissen Fällen durch directe Einwirkung der Alkalimetalle auf die Kohlenwasserstoffe, namentlich das Acetylen und seine Derivate, dargestellt werden.[1] Allein im allgemeinen stellt man sie dar, indem man zuerst die Kohlenwasserstoffe in Jodwasserstoffäther verwandelt, auf welche die Metalle leicht einwirken, indem sie an Stelle des Jod treten.

[1] Annales de chimie et de phys., 4. Serie, IX, 403, 410 (1866) und XII, 155 (1867).

DRITTES KAPITEL.

Synthese der Alkohole.

I.

In der methodischen Ordnung der Synthese sind die Alkohole diejenigen ternären, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, welche uns in erster Linie begegnen. Aus den Kohlenwasserstoffen dargestellt, dienen sie zur Darstellung aller übrigen Körper, der Aether, Aldehyde, Säuren, Basen. So haben die Fortschritte in der organischen Chemie dahin geführt, dass man alle sauerstoffhaltigen Verbindungen unter die Alkohole gruppirte. Die Wichtigkeit der Alkohole ist so gross, dass man die Entdeckung eines neuen Körpers, welcher diese Function besitzt, mit der Entdeckung eines neuen Metalls vergleichen konnte.[1] Schon aus dieser Vergleichung geht hervor, welches Interesse sich an die synthetische Darstellung der Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen und also indirect aus ihren Elementen knüpft. Sind die Alkohole und Kohlenwasserstoffe einmal dargestellt, so ergibt sich aus ihnen die totale Synthese von Tausenden organischer Verbindungen, denn mit jedem Alkohol steht eine unermessliche Anzahl von Derivaten im engsten Zusammenhang.

---

[1] Dumas, Annales de chimie et de physique, 2. Serie, LXXIII, 114.

Wir wollen nun zunächst die Definition der Alkohole und die Grundzüge der Klassifikation derselben kurz ins Gedächtniss zurückrufen und dann zur Betrachtung der allgemeinen Methoden übergehen, welche zur Darstellung derselben dienen.

II.

Definition und Klassifikation der Alkohole.

1. Die Alkohole sind neutrale Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die sich direct mit Säuren verbinden und dieselben unter Bildung von Aethern neutralisiren können. Diese Vereinigung ist mit Austritt der Elemente des Wassers verbunden.

Umgekehrt können die Aether durch Aufnahme von Wasser den Alkohol und die Säure, die ihn erzeugt haben, reproduciren. Die Aether sind besonders dadurch charakterisirt, dass die directe synthetische Bildung derselben aus der Säure und dem Alkohol langsam und allmählich vor sich geht, ebenso wie die Rückbildung der beiden Componenten. Die Aether und die Alkohole befolgen also nicht unmittelbar die Gesetze der doppelten Zersetzung, durch welche die Salze charakterisirt sind. Ebenso sind die Aether keine Leiter des elektrischen Stroms und einer methodischen Elektrolyse unzugänglich, wodurch sie sich ebenfalls wesentlich von den salzartigen Verbindungen unterscheiden.

2. Die Alkohole können in fünf grosse Klassen eingetheilt werden, nämlich:

a. Die eigentlichen Alkohole, Oxydationsalkohole oder primäre Alkohole.

b. Die secundären Alkohole (Hydrate).

c. Die tertiären Alkohole.

d. Die Phenole.

e. Die Alkohole mit gemischter Function, die sich von den mehratomigen Alkoholen ableiten.

Jede diese Klasse zerfällt nach der Atomicität in Ordnungen. Man unterscheidet:

die einatomigen Alkohole, in denen ein einziges Molekul Wasser durch ein Molekul einer einbasischen Säure ersetzt werden kann.

So erzeugt der Alkohol

$$Ȼ^2 H^4 (H^2 O)$$

den Essigäther

$$Ȼ^2 H^4 (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2).$$

Die zweiatomigen Alkohole, in denen sowol ein, als auch zwei Moleküle Wasser in der angegebenen Weise ersetzt werden können.

So erzeugt der Alkohol

$$Ȼ^2 H^2 (H^2 Ɵ) (H^2 Ɵ)$$

die Aether

$$Ȼ^2 H^2 (H^2 Ɵ) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2)$$

und $$Ȼ^2 H^2 (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2).$$

Allgemeiner können die zweiatomigen Alkohole jede Reaction eines einatomigen Alhohol zweimal, oder auch zwei verschiedene Reactionen eines solchen Alkohols erleiden.

Die dreiatomigen Alkohole können drei dieser Reactionen erleiden, sie können ein, zwei, drei Moleküle Wasser gegen ein, zwei, drei Moleküle einer Säure austauschen.

So erzeugt der Alkohol

$$Ȼ^3 H^2 (H^2 Ɵ) (H^2 Ɵ) (H^2 Ɵ)$$

die Aether

$$Ȼ^3 H^2 (H^2 Ɵ) (H^2 Ɵ) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2)$$

$$Ȼ^3 H^2 (H^2 Ɵ) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2)$$

$$Ȼ^3 H^2 (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2) (Ȼ^2 H^4 Ɵ^2).$$

Ebenso unterscheidet man vieratomige, sechsatomige Alkohole u. s. w.

Die Geschichte aller dieser Alkohole ist bereits an einer andern´ Stelle entwickelt worden.

Jede Ordnung von Alkoholen zerfällt endlich nach dem Verhältniss zwischen dem Kohlenstoff und Wasserstoff in Familien:

Familie des Aethylalkohols: $C_n H_{2n} (H^2 O)$.
„ „ Acetylenalkohols: $C_n H_{2n-2} (H_2 O)$.
„ „ Kamphylalkokols: $C_n H_{2n-4} (H^2 O)$.
„ „ Benzylalkohols: $C_n H_{2n-8} (H^2 O)$.
„ „ Zimmtalkohols: $C_n H_{2n-10} (H^2 O)$ u. s. w.

III.

Darstellung der Alkohole.

I. Section. Darstellung der eigentlichen Alkohole.

1. Untersuchen wir die allgemeinen Methoden zur Darstellung der verschiedenen Klassen, Ordnungen und Familien der Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen.

Was zunächst die eigentlichen Alkohole betrifft, so führen verschiedene Methoden zum Ziel. Die eine ward zur Synthese des Methylalkohol, die andere zur Synthese des gewöhnlichen Alkohol angewandt.

2. Substitutionsmethode. Im allgemeinen erzeugt jeder Kohlenwasserstoff durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Wasser nach gleichen Gasvolumen einen Alkohol:

$$C^n H^{2n} (H^2) \text{ erzeugt } C^n H^{2n} (H^2 O).$$

Der gebildete Alkohol unterscheidet sich vom Kohlenwasserstoff im Grunde nur durch eine Addition von Sauerstoff. Ebenso erzeugt das Methan, $CH^2 (H^2)$, den Methylalkohol $CH^2 (H^2 O)$, den ersten und einfachsten aller Alkohole.

Diese Synthese [1] bewirkt man durch Behandlung des Methans mit Chlor, wodurch ein Volum Wasserstoff

[1] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LII, 97 (1858).

durch ein gleiches Volum Chlorwasserstoffsäure ersetzt wird:

$$CH^2 (H^2) + Cl^2 = CH^2 (HCl) + HCl.$$

Man erhält so den Chlorwassersttoffmethyläther. Diesen zersetzt man durch Kali, wodurch Methylalkohol entsteht. Die Reaction besteht in der Ersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch die Elemente des Wassers:

$$CH^2 (HCl) + KHO = CH^2 (H^2O) + KCl.$$

Man könnte auch den Chlorwasserstoffäther mit Kaliumacetat erhitzen, um den Methylessigsäureäther zu erhalten, eine Reaction, die sich noch leichter mit andern Kohlenwasserstoffen ausführen lässt.

Die Synthese des Methylalkohol beruht also schliesslich auf folgenden drei Substitutionen:

$$CH^2 (H^2) \;.\;.\;.\; CH^2 (HCl) \;.\;.\;.\; CH^2 (H^2O).$$

Dies ist eine totale Synthese aus den Elementen, indem das Methan selbst aus Kohlenstoff und Wasserstoff dargestellt werden kann.

Diese Methode ist für die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in die eigentlichen Alkohole allgemein anwendbar, wie für die Hauptglieder der Methanreihe[1], $C^n H^{2n} (H^2)$, und viele andere Kohlenwasserstoffe bestätigt worden ist.

Die Anwendung derselben zur Darstellung der mehratomigen Alkohole ist im Princip ebenfalls unbegrenzt. In der Praxis bietet sie allerdings jetzt Schwierigkeiten, die nur in wenigen Fällen überwunden sind. Die Synthese der Glycole ist z. B. ausgeführt worden, allein nicht direct aus den Kohlenwasserstoffen der Methangruppe. Man ging vielmehr von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe $C^n H^{2n}$ aus und führte dieselbe in $C^n H^{2n} Br^2$, d. h. $C^n H^{2n-2} (HBr) (HBr)$ über. Statt dessen kann man auch denselben

[1] Pelouze und Cahours, Comptes rendus, LVI, 505 (1863). — Schorlemmer, Proceeding of Royal Soc., XVII, 372, 566 (1869).

Kohlenwasserstoff mit unterchloriger Säure combiniren.[1] Nachdem dies geschehen ist, ersetzt man das Brom (oder die unterchlorige Säure) durch die Elemente des Wassers, wodurch ein zweiatomiger Alkohol[2] erzeugt wird: $C^n H^{2n-2} (H^2 O) (H^2 O)$.

Beachten wir endlich, dass uns die Substitutionsmethode in Verbindung mit der Methode der Hydrogenation in den Stand setzt, einen Kohlenwasserstoff und einen Alkohol in die höhern homologen Glieder derselben zu verwandeln und so die ganze Reihe der Alkohole vom Methylalkohol bis zu den höchsten Gliedern synthetisch darzustellen.[3] Man kann das Methan in Methylalkohol verwandeln, aus diesem einen Cyanwasserstoffäther darstellen, diesen Aether sodann mit Jodwasserstoffsäure behandeln, wodurch er in Aethylwasserstoff verwandelt wird:

$$CH^4 \text{ oder } CH^2 (H^2) \ldots CH^2 (H^2 O) \ldots CH^2 (CHN)$$

und hieraus:

$$CH^2 (CH^4) \text{ oder } C^2 H^6 \text{ und } C^2 H^2 (H^2 O).$$

Ebenso ist der Aethylwasserstoff experimentell in den gemeinen Alkohol, in Cyanwasserstoffäther und dann in Propylwasserstoff verwandelt worden:

$$C^2 H^6 \text{ oder } C^2 H^4 (H^2) \ldots C^2 H^4 (H^2 O) \ldots C^2 H^4 (CHN)$$

und hieraus:

$$C^2 H^4 (C^2 H^4) \text{ oder } C^3 H^8 \text{ und } C^3 H^6 (H^2 O) \text{ u. s. w.}$$

3. Additionsmethode.

Anstatt in einem Kohlenwasserstoff den Wasserstoff durch die Elemente des Wassers zu ersetzen, kann

---

[1] Carius, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LXIX, 112 (1863).

[2] Unter den so dargestellten zweiatomigen Alkoholen ist einer, das Glycol, ein primärer Alkohol.

[3] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XX, 480 (1870).

man einfach die Elemente des Wassers addiren. Diese Reaction ist übrigens nur mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie denen der Aethylen- und Acetylengruppe ausführbar.

Betrachten wir z. B. die Synthese des gewöhnlichen Alkohol. Sie besteht in der Vereinigung der Elemente des Wassers mit Aethylen.

$$\text{C}^2 \text{H}^4 + \text{H}^2 \text{O} = \text{C}^2 \text{H}^4 (\text{H}^2 \text{O}).$$

Man erreicht dies durch zwei verschiedene Processe. Zuerst combinirt man das Aethylen mit einer Wasserstoffsäure [1] oder mit Schwefelsäure.[2]

Das Aethylen vereinigt sich direct mit den Wasserstoffsäuren:

$$\text{C}^2 \text{H}^4 + \text{HJ} = \text{C}^2 \text{H}^4 (\text{HJ}).$$

Mit Jodwasserstoffsäure erhält man den Jodwasserstoffäther. Dieser letztere liefert mit Kaliumacetat erhitzt Essigäther, welcher seinerseits wieder durch das Kali unter Regeneration von Alkohol zerlegt wird. Der Cyclus der durchlaufenen Reactionen ist also der folgende:

$$\text{C}^2 \text{H}^4 \text{ oder } \text{C}^2 \text{H}^4 (—) \;.\;.\;.\; \text{C}^2 \text{H}^4 (\text{HJ}) \;.\;.\;. \; \text{C}^2 \text{H}^4 (\text{H}^2 \text{O}).$$

Man kann auch das Aethylen mit concentrirter Schwefelsäure combiniren, welche dasselbe langsam unter Bildung von Aethylschwefelsäure absorbirt. Dann zerlegt man diesen Körper, indem man ihn mit einer grossen Menge Wasser zum Sieden erhitzt, wodurch Alkohol regenerirt wird.

Die so ausgeführte Synthese des Alkohols ist eine totale, indem das Aethylen selbst aus seinen Elementen dargestellt werden kann.

---

[1] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, LI, 81 (1857); LXI, 456 (1861).

[2] Ebend., 3. Serie, XLIII, 385 (1855).

Um die Synthese unwiderleglich zu machen, hat man den Alkohol experimentell aus Aethylen dargestellt, welches aus Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxyd gewonnen war.[1] Allerdings sind diese Experimente ausserordentlich mühsam. In einer Reihe dieser Untersuchungen, deren Ausführung mehrere Monate in Anspruch nahm, wurde der aus dem Bariumcarbonat gewonnene Kohlenstoff der Reihe nach in Kohlenoxyd, Kaliumformiat, Ameisensäure, Bariumformiat, Aethylen, das Bromid dieses Gases, zum zweiten mal in Aethylen, endlich in Aethylschwefelsäure und Bariumäthylsulfat verwandelt. Nachdem so der Kohlenstoff zehn successive Verbindungen durchlaufen hatte, von denen fünf gasförmig sind, ohne mit einer organischen Substanz in Berührung gekommen zu sein, war er schliesslich in Form einer krystallisirten organischen Verbindung übergeführt, deren Verwandlung in Alkohol durchaus keine Schwierigkeiten bietet. Diese Reihe von Experimenten beweist demnach vollkommen die Bildung des Alkohols aus rein mineralischen Elementen, denn Wasser und Kohlensäure sind die einzigen Verbindungen, welche die Elemente für den dargestellten Alkohol geliefert haben.

Dies ist die Methode der Addition, die mit dem Aethylen vollkommen gelingt. Wenn man dieselbe auf höhere Kohlenwasserstoffe anwendet, so verwandelt sie dieselben, wie Berthelot entdeckt hat, ebenfalls in Jodwasserstoffäther und Alkohole.[2]

Ebenso liefert die Methode der Addition mehrato-

---

[1] Annales de chimie et de phys., 3. Serie, LIII, 90 (1858).

[2] Würtz, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, III, 129 (1864), hat seitdem entdeckt, dass die höhern Alkohole, z. B. das Amylenhydrat, nicht mit den normalen Alkoholen identisch sind. Es sind isomere Körper, die der Reihe der secundären Alkohole angehören, gerade wie die Glycole, welche sich vom Propylenbromid und den Bromiden der höhern Kohlenwasserstoffe ableiten.

mige, vermuthlich secundäre Alkohole. Das Acetylen z. B. liefert direct ein Dijodhydrat:

$$C^2H^2 + 2HJ = C^2H^2(HJ)(HJ),$$

welches mit dem Glycoldijodhydrat (Aethylenjodid) isomer ist und eine ähnliche Alkoholreihe liefern muss.

4. Synthese der Alkohole durch Hydrogenation der Aldehyde. Die angeführten Methoden der Synthese sind die einzigen, welche direct von den Kohlenwasserstoffen ausgehen und auf Substitution oder Addition der Elemente des Wassers beruhen. Indessen können auch die Kohlenwasserstoffe durch directe Oxydation Aldehyde und Säuren liefern, welche neue Quellen für die Synthese der Alkohole liefern. Wir wollen jetzt die sich hieraus ergebenden Methoden betrachten.

Was zunächst die Aldehyde betrifft, so können dieselben aus den Kohlenwasserstoffen durch directe oder indirecte Ersetzung des Wasserstoffs durch Sauerstoff nach gleichen Aequivalenten (ein Atom Sauerstoff für zwei Atome Wasserstoff) dargestellt werden. Die Substitution findet, wie bereits gesagt worden ist, durch Vermittelung der Chlorderivate statt:

$$\underset{\text{Aethylwasserstoff}}{C^2H^4(H^2)} \text{ erzeugt } C^2H^4(Cl^2)\text{, dann } \underset{\text{Aldehyd.}}{C^2H^4(\Theta)}.$$

Man kann die Aldehyde auch durch directe Sauerstoffaddition zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen hervorbringen:

$$\underset{\text{Aethylen.}}{C^2H^4(-)} + \Theta = \underset{\text{Aldehyd.}}{C^2H^4(\Theta)}$$

$$\underset{\text{Kamphen.}}{C^{10}H^{16}(-)} + \Theta = \underset{\text{Kampher.}}{C^{10}H^{16}(\Theta)}$$

Es handelt sich also jetzt darum, mit den Aldehyden Wasserstoff zu vereinigen, um sie in Alkohole zu verwandeln:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C^2H^4(\Theta)} + H^2 = \underset{\text{Alkohol.}}{C^2H^4(H^2\Theta)}$$

Dies gelingt leicht durch Erhitzen der Aldehyde mit einer alkoholischen Lösung von Kali [1], was namentlich bei den aromatischen Aldehyden leicht zum Ziel führt, oder durch Behandlung der Aldehyde mit nascirendem Wasserstoff.[2]

Die Synthese des Kamphylalkohols oder des Borneokamphers [3] aus dem gewöhnlichen Kampher, welcher selbst aus dem Kamphen abgeleitet werden kann, bietet eine sehr interessante Anwendung dieser Methode zur Synthese eines natürlichen Alkohols.

$C^{10}H^{16}$	$C^{10}H^{16}(O)$	$C^{10}H^{16}(H^2O)$.
Kamphen	Gemeiner Kampher	Kamphylalkohol.

Die Synthese des Mannits aus Levulose [4], sowie die des Dulcits [5] aus Galactose beweisen, dass diese Reactionen sich auch auf die Synthese natürlicher mehratomiger Alkohole der höchsten Ordnung erstrecken.

Ersetzt man endlich bei der Hydrogenation die primären Aldehyde durch die Acetone oder secundären Aldehyde, so erhält man die secundären Alkohole.[6]

5. Synthese der Alkohole durch Hydrogenation der Säuren.

Die directe oder indirecte Oxydation der Kohlenwasserstoffe liefert nicht nur die Aldehyde, sondern auch die Säuren. Der Aethylwasserstoff $C^2H^4(H^2)$ z. B. erzeugt die Essigsäure $C^2H^4(O^2)$; ebenso er-

---

[1] Cannizzaro, Annalen der Chemie u. Pharm., LXXXVIII, 129 (1853).

[2] Würtz, Annales de chemie et de physique, 4. Serie, II, 483 (1864).

[3] Berthelot, Annales de chimie et de physique, 3. Serie, LVI, 78 (1859). — Comptes rendus, LXXX, 1425.

[4] Linnemann, Annalen der Chemie u. Pharmacie, CXXIII, 136 (1862).

[5] Bouchardat, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XXVII, 74 (1872).

[6] Friedel, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XVI, 320 (1869).

zeugt der Amylwasserstoff $C^5 H^{10} (H^2)$ direct die Valeriansäure, $C^5 H^{10} (O^2)$.

Das Aethylen erzeugt durch Oxydation nach und nach durch directe Synthesen Aldehyd und Essigsäure:

$$C^2 H^4 (-) \quad C^2 H^4 (O) \quad . \quad C^2 H^4 (C^2).$$

Allgemein erzeugen die Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n}$ durch gemässigte Oxydation die Säuren $C^n H^{2n} (C^2)$.

Es handelt sich jetzt darum, von diesen Säuren auf die Alkohole zurückzukommen, indem man den Sauerstoff durch ein gleiches Gasvolum Wasser ersetzt. Man erreicht dies, allerdings schwierig, durch die Wirkung nascirenden Wasserstoffs, d. h. durch Einwirkung von Zink oder Natriumamalgam auf saure Chloride oder Cyanide [1] oder auf die Säureanhydride selbst.[2]

Ein scheinbar einfacherer aber in der Anwendung umständlicher Weg beruht auf der Verwandlung der Säuren in Ammoniaksalze und dann in Nitrile. Diese werden hydrogenirt und in Basen verwandelt.[3] Die Basen liefern dann durch Behandlung mit salpetriger Säure Alkohole.[4]

$C^4 H^8 (O^2)$ wird $C^4 H^{11} N$, dann $C^4 H^8 (NH^3)$, dann $C^4 H^8 (NHO^2)$ und endlich $C^4 H^8 (H^2 O)$.

Diese mühsame Coordination einer Reihe von Reactionen, die getrennt bekannt, aber noch nicht im Zusammenhang ausgeführt waren, liefert indessen keine strenge Lösung des allgemeinen Problems. Man erhält so allerdings z. B. aus der Buttersäure einen Butyl-

---

[1] Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVIII, 344 (1856).

[2] Linnemann, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLVIII, 249 (1868); CLXI, 15, 175 (1872).

[3] Reaction von Mendius, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXXI, 128 (1862).

[4] Linnemann, Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLV, 38 (1868); CLXII, 1 (1872).

alkohol, aber nicht den normalen, sondern den Isobutylalkohol, indem die Gruppirung der Moleküle in der Reihe der Umwandlungen durch irgendeinen Umstand verändert wird.

Dagegen ist das Ziel in seinem ganzen Umfang experimentell von Lieben und Rossi durch eine andere Reihe von Reactionen erreicht worden. Die Fettsäuren nämlich, oder vielmehr ihre Kalksalze, können reducirt und in Aldehyde verwandelt werden, indem man sie mit Calciumformiat destillirt[1]; werden nun die Aldehyde mit nascirendem Wasserstoff behandelt, so verwandeln sie sich in Alkohole, und zwar in die normalen:

$$C^4 H^8 (O^2) \text{ gibt } C^4 H^8 (O) \text{ und dann } C^4 H^8 (H^2 O).$$

Aus diesem neuen Alkohol stellt man einen Cyanwasserstoffäther, und dann das höhere homologe Glied, $C^5 H^{10} (O^2)$ dar. Dieses letztere wird dann in den correspondirenden Alkohol, ebenfalls einen normalen Alkohol, verwandelt, und so weiter. Lieben und Rossi haben diese methodische Reihe von Synthesen von der Ameisensäure und dem Methylalkohol bis zur Valeriansäure und dem normalen Amylalkohol ausgeführt.[2]

Nachdem so die allgemeinen Probleme der Synthese einmal scharf definirt waren, nahmen sie bald eine wichtige Stellung in der Wissenschaft ein. Die Wege zu ihrer Lösung sind bekannt geworden und diese Probleme werden täglich mit rationeller Anwendung der verschiedensten sinnreichen Methoden behandelt. Eins der wesentlichsten dieser Probleme ist die progressive Darstellung der Alkohole und der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, von den einfachsten Gliedern an.

---

[1] Piria, Annales de chimie et de phys., 3. Serie, XLVIII, 113. — Limpricht 117 (1856).

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, CLVIII, 107, 137 (1871); CLIX, 79 u. s. w.

Für dies Problem gibt es bisjetzt zwei allgemeine Lösungen:

1. Die eine dieser Lösungen besteht in der Darstellung eines Alkohols durch Chlorsubstitution eines Kohlenwasserstoffs, Umwandlung desselben in Cyanwasserstoffäther und Verwandlung dieses letztern in den höhern homologen Kohlenwasserstoff durch die hydrogenirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure.

2. Die andere soeben entwickelte Lösung besteht in der Darstellung eines Alkohols durch Reduction einer Säure, Umwandlung desselben in Cyanwasserstoffäther und Ueberführung dieses letztern in die höhere homologe Säure durch Einwirkung einer Basis.

Bisher haben wir uns nur mit der Darstellung der eigentlichen Alkohole beschäftigt. Wir haben nun noch die andern Klassen der Alkohole zu betrachten.

II. Section. Darstellung der secundären und tertiären Alkohole.

Die Theorie dieser Alkohole ist bereits früher gegeben worden; wir beschränken uns daher hier auf die Darstellung derselben.

Zwei Methoden zur Darstellung der secundären Alkohole sind bereits angeführt worden, nämlich die Combination der Wasserstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe vom Propylen an, und die Hydrogenation der Acetone. Diese letztere Darstellungsart steht in directer Beziehung mit der Theorie der secundären Alkohole.

Die Darstellung der tertiären Alkohole ergibt sich ebenfalls aus der Theorie derselben, denn sie besteht in der Vereinigung dreier Kohlenwasserstoffmoleküle um einen und denselben Methankern. Die Essigsäure z. B. resultirt aus der Vereinigung zweier Moleküle dieser Art. Man lässt auf das saure Chlorid desselben Zinkmethyl einwirken, welches dasselbe in Aceton oder in Trimethylcarbinol oder tertiären Butylalkohol ver-

wandelt.[1] Ersetzt man das Essigsäurechlorid durch ein anderes saures Chlorid und das Zinkmethyl durch ein anderes analoges Zinkradical, so erhält man die ganze Klasse der tertiären Alkohole.

III. Section. Darstellung der Phenole.

1. Die Darstellung der Phenole geschieht im Princip aus den Kohlenwasserstoffen der Benzolgruppe nach demselben Gesetz, wie die Darstellung der Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

$$\underset{\text{Benzol.}}{C^6 H^4 (H^2)} \quad \ldots \quad \underset{\text{Phenol.}}{C^6 H^4 (H^2 O)}$$

Man kann sogar direct Phenol[2] erhalten, indem man Benzol und Wasserdampf bei hoher Temperatur und Gegenwart von Aetzkali erhält. Die so dargestellte Menge Phenol ist allerdings sehr gering.[3]

2. Um Phenol in grösserer Menge darzustellen, muss man andere Wege einschlagen, als beim Methan. Wird nämlich Benzol mit Chlor behandelt, so bildet es ein Substitutionsproduct, welches kein Aether ist, d. h. in welchem man das Chlor nicht in Form von Chlorwasserstoffsäure oder einer äquivalenten Form eliminiren und durch die Elemente des Wassers ersetzen kann. Man muss andere Kunstgriffe anwenden. Im Jahre 1849 wurden von Hunt die folgenden Reactionen bekannt gemacht; Benzol wird zuerst in Nitrobenzol, dieses in Anilin verwandelt, welches mit salpetriger Säure behandelt Phenol liefert:

$$C^6 H^4 (H^2) \ \ldots \ C^6 H^4 (NO^2 H) \ \ldots \ C^6 H^4 (NH^3) \ \ldots \ C^6 H^4 (H^2 O)$$

---

[1] Butlerow, Bulletin de la Société chimique, 2. Serie, II, 107 (1864); VIII (1867) u. s. w.

[2] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XII, 91 (1867).

[3] Jahresbericht von Liebig für 1849, S. 391.

Diese Reihe von Reactionen hat indessen mehr theoretischen, als praktischen Werth, indem das Phenol sich fast nur in Form von Nitroderivaten darstellt. Man hat indessen durch eine Reihe analoger Reactionen das Resorcin, ein zweiatomiges Phenol, synthetisch dargestellt.[1]

3. Eine bessere Lösung des Problems gaben 1867 Würtz, Kékulé und Dusart[2], welche unabhängig voneinander gleichzeitig zu denselben Resultaten kamen. Nach diesem Verfahren wird Benzol mit Schwefelsäureanhydrid vereinigt, wodurch Benzolschwefelsäure entsteht. Wird diese mit Aetzkali zusammengeschmolzen, so entsteht Kaliumsulfit und Phenol:

$$C^6 H^4 (H^2) \;.\;.\;.\; C^6 H^4 (H^2 SO^3) \;.\;.\;.\; C^6 H^4 (H^2 O)$$

Diese Methode ist auf alle mit dem Acetylen polymeren Kohlenwasserstoffe andwendbar, welche die einzigen sind, die Phenole bilden. Das Acetylen selbst, zuerst in Acetylenschwefelsäure verwandelt, liefert durch unmittelbare molukulare Condensation gemeines Phenol.[3] Die noch unaufgeklärte Constitution der Phenole scheint demnach von der Constitution der erzeugenden Kohlenwasserstoffe abzuhängen.

Welches auch dieser Zusammenhang sein mag, die Methode ist auf alle Glieder der Benzolgruppe, Naphthalin- und Anthracengruppe, kurz auf alle dem Acetylen isomeren Kohlenwasserstoffe anwendbar. Sie dient nicht nur zur Darstellung der einatomigen, sondern auch der mehratomigen Phenole. Unter andern nach dieser Methode ausgeführten Synthesen erwähne ich die Synthese des Orcins, eines Farbestoffes der Flechten, der von Vogt und Henninger aus Toluol dargestellt wurde.[4]

---

[1] Korner, Comptes rendus, LXIII, 564 (1866).

[2] Comptes rendus, LXIV, 749, 752, 795 (1867).

[3] Berthelot, Annales de chimie et de phys., 4. Serie, XIX, 429 (1870).

[4] Comptes rendus, LXXIV, 1107 (1872).

Eine der glänzendsten Entdeckungen der neuern Zeit ist die Synthese des Alizarins, des Farbestoffs der Krappwurzel, welches von Gräbe und Liebermann dargestellt wurde. Diese Synthese beruht auf folgenden Reactionen: Anthracen $C^{14} H^{10}$ verwandelt sich durch Oxydation in Anthrachinon, eine Art Aldehyd mit complexer Function. Das Dibromanthrachinon liefert mit Aetzkali behandelt ein zweiatomiges Phenol, nämlich Alizarin, $C^{14} H^{8} O^{4}$

$$\underset{\text{Anthracen}}{C^{14} H^{10}} \ldots \underset{\text{Anthrachinon}}{C^{14} H^{8} O^{2}} \ldots \underset{\text{Dibromanthrachinon}}{C^{14} H^{4} (HBr) (HBr) O^{2}}$$

$$\ldots \underset{\text{Alizarin.}}{C^{14} H^{4} (H^{2} O) (H^{2} O) (O^{2})}.$$

Dasselbe Resultat erreicht man, indem man Anthrachinonbisulfosäure $C^{14} H^{4} (H^{2} S^{2} O^{6})$ darstellt und dieselbe mit Aetzkali zusammenschmilzt.

Das Alizarin, durch geeignete Agentien oxydirt[1], hat synthetisch einen andern Farbestoff der Krappwurzel, das Purpurin, geliefert.

Um sich einen Begriff von der Bedeutung der Phenole für die Darstellung künstlicher Farbestoffe zu machen, braucht man sich nur zu vergegenwärtigen, dass das Rosanilin und die von ihm abstammenden Farbestoffe durch Oxydation mehrerer vereinigter Anilin- und Toluidinmoleküle entstehen. Diese Oxydation erzeugt einen sauerstoffhaltigen Körper, ein condensirtes Phenolderivat, welches die im Rosanilin vereinigten ammoniakalischen Moleküle verbindet.

Eine andere Gruppe von stickstofffreien Farbestoffen entsteht, wenn man unter Bedingungen molekularer Condensation die organischen Säuren auf die Phenole einwirken lässt.[2] Alle diese Processe scheinen eine Folge des ungesättigten Charakters der Phenole und

---

[1] De Lalande, Comptes rendus, LXXIX, 669 (1874).

[2] Phtalein. Baeyer, Journal de pharmacie, 4. Serie, XVI, 11 (1872).

ihres acetylenartigen Charakters zu sein. Allein die Theorie ist noch zu wenig ausgebildet, als dass wir hier auf dieselbe näher eingehen könnten.

IV.

Dies sind die Methoden zur synthetischen Darstellung der Alkohole. Wir wollen nun noch den Ausgangspunkt und den Endpunkt der Wissenschaft genauer bezeichnen, um die Bedeutung der synthetischen Processe vollkommen zu ergreifen.

Bis auf die letzten zwanzig Jahre hatte man die Alkohole auf sehr verschiedenen Wegen aus complicirtern Verbindungen dargestellt, ohne dass sie mit diesen Verbindungen durch irgendeine allgemeine und bestimmte Beziehung verknüpft waren.

So hatte man den Methylalkohol oder Holzgeist, $\text{Ɵ}H^4 O$, unter den zahlreichen Destillationsproducten des Holzes aufgefunden, welches ein Aggregat organisirter vegetabilischer Substanzen ist.

Der gewöhnliche Alkohol, $\text{Ɵ}^2 H^6 \text{Ɵ}$ ist ein regelmässiges Product der Zuckergärung. Die einzige Quelle desselben war also ein aus dem Pflanzenreich stammender unmittelbarer Bestandtheil.

Der Amylalkohol, Butylalkohol, Propylalkohol waren die accessorischen, wenn nicht zufälligen Producte der Gärung.

Der Caprylalkohol bildet sich bei der Destillation des Ricinusöls bei Gegenwart von Alkalien.

Den Cetylalkohol hatte man durch Destillation des Walraths erhalten u. s. w.

Diese mannichfaltigen und durchaus analytischen Vorgänge haben wir heute durch ein System directer und regelmässiger Methoden ersetzt, welche uns in den Stand setzen, alle Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen darzustellen. Wir haben also das vorgesteckte Ziel erreicht, denn wir haben gelernt, die Kohlenwasserstoffe und die Alkohole aus den Elementen darzustellen.

Die Alkohole aber dienen im allgemeinen zur Darstellung der übrigen sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen und metallhaltigen Functionen.

Wollten wir indessen auf die Darstellung dieser neuen Functionen näher eingehen, so würden wir den für dieses Werk bestimmten Umfang überschreiten. Es mag genügen, den Leser auf den geschichtlichen Ueberblick über die Entwickelung der Wissenschaft im ersten Buche zu verweisen.

SCHLUSS.

I.

Um die Fortschritte, welche die organische Chemie der Synthese verdankt, besser würdigen zu können, wollen wir die erreichten Resultate zum Schluss noch einmal überblicken.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der organischen Substanzen ist heute derselbe, wie für die Darstellung der unorganischen Materien. Wir sind von den Elementen, d. h. vom Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgegangen. Aus den Elementen haben wir blos durch die in der unorganischen Chemie wirkenden Kräfte die binären Fundamentalverbindungen, namentlich die Kohlenwasserstoffe, dargestellt. Sie bilden gewissermaassen den Schlussstein des wissenschaftlichen Gebäudes, denn durch sie werden alle Theile der organischen Chemie vereinigt und nach einem einheitlichen Plan geordnet. Nach den Kohlenwasserstoffen haben wir, immer auf Experimente, auf allgemeine Methoden und Gesetze gestützt, eine neue Klasse von Verbindungen hervorgebracht, die Alkohole, ternäre Substanzen, für die es keine analogen Körper in der unorganischen Chemie gibt und die hier dennoch durch das blosse Spiel der Affinitäten gebildet werden.

Die Synthese der Kohlenwasserstoffe und Alkohole gibt der organischen Chemie eine bestimmte Basis. Auf sie gestützt kann man die organische Chemie in derselben Weise behandeln, wie die unorganische, ohne die abstracte Strenge der Wissenschaft einzuschränken und doch auch ohne das Gebiet des Experiments zu verlassen. Die Alkohole selbst bilden den Ausgangspunkt zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen.

Combinirt man die Alkohole mit den Säuren, so erhält man die Aether, eine neue Klasse künstlicher Körper, die nach einem allgemeinen Gesetz gebildet sind und welche eine grosse Anzahl natürlicher Substanzen enthält. Zu dieser Klasse gehören z. B. die riechenden Bestandtheile der meisten Früchte, das Gaultheriaöl, die scharfen Bestandtheile von Zwiebeln und Senf, verschiedene in den Balsamen enthaltene Körper, die als Walrath und chinesisches Wachs bezeichneten wachsartigen Körper, sowie das Bienenwachs selbst.

Dieselben Alkohole erzeugen mit Ammoniak vereinigt künstliche Basen. Die regelmässige Darstellung und die Gesetze ihrer Zusammensetzung sind heute bekannt und lassen die baldige künstliche Darstellung der Pflanzenalkaloide, wie Morphin, Chinin, Strychnin, Nicotin und vieler anderer wirksamer Pflanzenstoffe erwarten. Ebenso ist die Darstellung der Farbestoffe des Steinkohlentheers eine Consequenz der Darstellung künstlicher Basen.

Neben den angeführten Verbindungen, die durch Vereinigung der Alkohole mit andern Körpern entstehen, erstreckt sich das ganze Gebiet der Substanzen, welche die Alkohole liefern, wenn sie tiefere Veränderungen erleiden, namentlich wenn sie der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetzt werden. Durch mässige Oxydation der Alkohole erhält man die Aldehyde, eine neue Gruppe von Körpern, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften sehr interessant sind und zu denen die meisten natürlichen sauerstoffhaltigen flüch-

tigen Oele gehören. Zu dieser allgemeinen Kategorie von Körpern gehören die riechenden Bestandtheile der Minze und der bittern Mandeln, der gewöhnliche Kampher, das Cumarin, das Spiraeaöl, Zimmtöl, Kümmelöl, Nelkenöl und Anisöl. Um diese Körper synthetisch aus ihren Elementen darzustellen, genügt es, die Synthese der correspondirenden Alkohole auszuführen.

Eine tiefere Oxydation der Alkohole erzeugt eine neue Klasse von Verbindungen, die nicht weniger verbreitet und wichtig ist, als die Klasse der Aldehyde, nämlich die organischen Säuren. Eine Menge natürlicher Säuren ist bereits aus den Alkoholen dargestellt worden, wie z. B. die Ameisensäure, die Essigsäure, die Buttersäure, die Valeriansäure, mehrere der eigentlichen Fettsäuren, die Benzoësäure, die Milchsäure, die auch in thierischen Geweben vorkommt, die Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. Selbst die natürlichen Säuren mit dem höchsten Sauerstoffgehalt, wie Aepfelsäure, Weinsäure, die in den Pflanzen so verbreitet sind, sind synthetisch aus den Alkoholen dargestellt worden.

Die Säuren bilden wieder den Ausgangspunkt für die Darstellung neuer Verbindungen. Ausser den Aethern, die sie mit den Alkoholen bilden, erwähne ich die Amide, Verbindungen, die durch Verbindung dieser Säuren mit Ammoniak entstehen. An die Amide schliesst sich ohne Zweifel die Darstellung aller natürlicher stickstoffhaltiger Verbindungen, die sich nicht von den Alkoholen ableiten. Von diesen Körpern, welche synthetisch dargestellt worden sind, nenne ich den Harnstoff, einen der wichtigsten Körper unter den Excretionen der höhern Thiere, das in der Galle enthaltene Taurin, den Leimzucker und das Leucin, alkalische Substanzen, die in thierischen Geweben sehr verbreitet sind, die Hippursäure, einen Bestandtheil des Urins der Herbivoren u. s. w.

Die angeführten allgemeinen Gruppen organischer Verbindungen umfassen die flüchtigen Substanzen und

die Körper, welche man aus ihnen darstellen kann. Es ist ein weites Gebiet, in welchem sich heute die Synthese auf allgemeine Gesetze und regelmässige Methoden gestützt frei bewegt. Eine Menge natürlicher Körper, welche den vorhergehenden Kategorien angehören, sind bereits künstlich dargestellt worden und man darf die baldige Synthese der übrigen Verbindungen dieser Gruppen für wahrscheinlich halten. Die Summe dieser Synthesen bildet gewissermaassen die erste Etage des chemischen Gebäudes. Sie umfasst die einfachsten und am besten studirten natürlichen Verbindungen. Allein die fixen Körper, wie Fibrin und Cellulose, welche die pflanzlichen und thierischen Gewebe bilden, die in den Flüssigkeiten dieser Gewebe gelösten Zucker- und Eiweissstoffe, stehen ausserhalb der aufgezählten allgemeinen Gruppen. Die totale Synthese dieser Körper, welche gleichsam die zweite Etage des Gebäudes bilden, ist gegenwärtig noch nicht ausführbar. Doch darf man hoffen, dass sie durch dieselben allgemeinen Methoden erreicht werden wird. Die Synthese der neutralen Fettkörper vermittels des Glycerins und der Fettsäuren, d. h. die Synthese einer der drei grossen Klassen natürlicher Verbindungen, um die es sich handelt[1], rechtfertigt die Hoffnung, dass in Zukunft weitere Resultate erreicht werden. Wenn wir auch noch weit vom Ziel entfernt sind, dürfen wir doch erwarten, dass durch neue Untersuchungen unbekannte Thatsachen entdeckt, die allgemeinen Gesetze berichtigt und vervollkommnet sowie schärfere und vollendetere Begriffe in die Wissenschaft eingeführt werden.

Wie man sieht, bietet die Synthese ein unermessliches neues Feld, welches jetzt eröffnet ist und durchforscht werden muss. Das Endglied dieser neuen Reihe von Untersuchungen ist die Reproduction der Zucker-

---

[1] Kohlenwasserstoffe, stickstoffhaltige Körper, Fettkörper.

und Eiweissstoffe. Dies ist das höchste Ziel der organischen Chemie, welches zwar noch sehr entfernt, aber auch durch die wichtige Rolle, welche diese Körper im Stoffwechsel spielen, von der grössten Bedeutung ist. Ist dieses Ziel erreicht, so kann die Wissenschaft das Problem der Synthese in seiner ganzen Ausdehnung lösen, d. h. sie kann aus den Elementen und durch ausschliessliche Wirkung der molekularen Kräfte die Gesammtheit der bestimmten natürlichen Verbindungen und die chemischen Metamorphosen, welche die Materie in den lebenden Wesen erleidet, reproduciren.

II.

So fällt endlich die Schranke, welche so lange Zeit die organische Chemie von der unorganischen getrennt hatte. Alle Bemühungen, die organischen Materien in einer allgemeinen Weise aus den durch die Analyse nachgewiesenen Elementen aufzubauen und die unbegrenzte Mannichfaltigkeit ihrer Zustände und Metamorphosen zu reproduciren, waren lange Zeit erfolglos geblieben. Um sich von der Schwierigkeit dieses Problems eine Vorstellung zu machen, bedenke man nur, dass sich die organischen Verbindungen ausschliesslich in den lebenden Wesen bilden, dass sie aus wenigen Elementen nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind und dennoch nach Zahl und Eigenschaften eine unbegrenzte Mannichfaltigkeit zeigen. Diese Verbindungen bilden sehr veränderliche unbeständige Atomgruppen, die sich unter sehr complicirten Bedingungen bilden, die bisher nur in den lebenden Wesen erfüllt waren. Alle diese Verhältnisse und namentlich der Umstand, dass die Chemie nicht im Stande war, die Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff sowie die zahlreichen aus dieser Vereinigung resultirenden Verbindungen zu reproduciren, alles trug dazu bei, dass sich bei den meisten Forschern die Ansicht aus-

bildete, die organische Chemie sei von der unorganischen durch eine undurchdringliche Schranke getrennt. Um die Unausführbarkeit der organischen Synthese zu erklären, machte man die Hypothese der Lebenskraft, die allein im Stande sei, organische Verbindungen zu bilden. Es war dies, so sagte man, eine eigenthümliche Kraft, welche in der lebenden Natur ihren Sitz hatte und die den Elementen der unorganischen Materie eigenen Molekularkräfte beherrschte. Man sagte weiter: „Diese geheimnissvolle Kraft ist es, welche ausschliesslich die in den lebenden Wesen beobachteten chemischen Erscheinungen bestimmt. Sie wirkt nach Gesetzen, die wesentlich von denjenigen verschieden sind, welche die Bewegungen der lediglich der Ruhe und Bewegung fähigen Materie beherrschen. Sie ertheilt derselben eigenthümliche Gleichgewichtszustände, die nur sie aufrecht erhalten kann, denn sie sind mit dem regelmässigen Spiel der unorganischen Affinitäten unvereinbar.“ Auf diese Weise erklärte man die Unvollkommenheit der organischen Chemie und erklärte sie sozusagen für unheilbar.

Allein in den Wissenschaften, namentlich in denjenigen, welche auf den innern Grund der Erscheinungen zurückgehen, muss man ebenso sehr gewagte Behauptungen, als voreilige Ohnmachtserklärungen vermeiden. Man darf nicht a priori die Tragweite künftiger Kenntnisse in den engen Kreis der gegenwärtigen einschränken und nicht absolute Grenzen aufstellen, die nur ein Ausdruck der gegenwärtigen Unwissenheit sind. Wie oft sind nicht solche Schranken gefallen und solche Grenzen verschwunden!

Indem man so die absolute Unmöglichkeit aussprach, organische Verbindungen hervorzubringen, hatte man zwei Dinge miteinander vermengt, die Darstellung der chemischen Substanzen, deren Vereinigung die organisirten Wesen bilden, und die Bildung der organisirten Wesen selbst. Dieses letztere Problem gehört nicht in das Gebiet der Chemie. Der Chemiker wird niemals in

seinem Laboratorium ein Blatt, eine Frucht, einen Muskel, ein Organ darstellen wollen. Solche Fragen gehören in das Gebiet der Physiologie. Ihre Aufgabe ist es, dieselben zu discutiren, die Entwickelungsgesetze der Organe aufzustellen oder vielmehr die Entwickelungsgesetze der ganzen lebenden Wesen, ohne die ein isolirtes Organ weder die Ursache des Daseins, noch das nothwendige Medium seiner Bildung haben würde.

Die Chemie kann also nicht die Organisation, wol aber die Darstellung der in den lebenden Wesen enthaltenen Substanzen unternehmen. Wenn die Structur der Pflanzen und Thiere nicht zu den Anwendungen der Chemie gehört, so kann sie sich dagegen wol zur Aufgabe machen, die unmittelbaren Bestandtheile, d. h. die chemischen Substanzen, aus denen die Organe bestehen, unabhängig von ihrer speciellen Structur in Fasern und Zellen, welche sie in den Pflanzen und Thieren erhalten, darzustellen. Diese Darstellung selbst sowie die wägbaren Umwandlungen, welche die Materie in den lebenden Wesen erfährt, bilden ein grosses Gebiet, welches die chemische Synthese ganz für sich in Anspruch nehmen muss.

Dieser neue allgemeine Gesichtspunkt ist in dem vorliegenden Werke entwickelt worden. Es behandelt die Methoden, durch welche man die Darstellung der unmittelbaren Bestandtheile der organischen Körper ausführen kann, ohne die Wirkung von Kräften anzunehmen, die der lebenden Natur eigenthümlich wären. Wir haben nachgewiesen, dass die chemischen Affinitäten, die Wärme, das Licht, die Elektricität genügen, um die Elemente zu organischen Verbindungen zu vereinigen. Ueber diese Kräfte verfügen wir aber nach regelmässigen und bekannten Gesetzen; unter unsern Händen erzeugen sie eine unendliche Anzahl der verschiedensten Verbindungen. Auf diese Weise erzeugen wir bereits gegenwärtig eine Menge natürlicher Substanzen und hegen die berechtigte Hoffnung,

auch alle übrigen in ähnlicher Weise darstellen zu lernen. Durch die Darstellung derselben und die Nachahmung der Mechanismen, welche in den Pflanzen und Thieren wirksam sind, kann man im Gegensatz zu den ältern Ansichten den Nachweis liefern, dass die chemischen Wirkungen des Lebens durch die gewöhnlichen chemischen Kräfte, ebenso wie die physikalischen und mechanischen Wirkungen des Lebens durch rein physikalische und mechanische Kräfte hervorgebracht werden. In beiden Fällen sind die wirkenden Molekularkräfte dieselben, denn sie bringen dieselben Wirkungen hervor. Die organische Chemie liefert täglich diesen Beweis und wird auf synthetischem Wege weiter fortschreiten, bis sie ihr ganzes Gebiet durchlaufen und ihre Grenzen ebenso vollständig festgestellt hat, wie es die unorganische Chemie heute zu thun im Stande ist. Auf diese Weise bildet sie mit dieser ein zusammenhängendes Ganzes, das nach gleichen Methoden und gleichen allgemeinen Gesetzen fortschreitet und gleichzeitig der Physiologie eine Grundlage und Mittel zur Weiterentwickelung bietet.

III.

Das Studium der Darstellung der organischen Körper und die Untersuchung der Ursachen, welche diese Darstellung bestimmen, sind nicht nur für die chemische Erklärung der Lebenserscheinungen fruchtbar, sondern sie führen uns auch zu einer tiefern Kenntniss der molekularen Kräfte und der Gesetze, welche die Wirkung dieser Kräfte befolgen. Diese Kenntniss findet für zwei Klassen von wesentlich verschiedenen Vorausbestimmungen Anwendung. Die eine Klasse betrifft die allgemeinen Wirkungen der chemischen Verbindung und die Beziehungen, welche zwischen den Eigenschaften dieser Verbindungen und denen ihrer Bestand-

theile existiren, die andere bezieht sich auf die Darstellung neuer und unbekannter Körper, die in der äussern Natur nicht vorkommen.

Betrachten wir die Sache zunächst von dem ersten Gesichtspunkt aus. Die Darstellung organischer Substanzen liefert die werthvollsten Thatsachen für die Molekulartheorie, indem sie zahlreiche und regelmässige Reihen von Verbindungen erzeugt, die nach demselben allgemeinen Gesetz aber mit einer progressiven Aenderung ihrer Zusammensetzung gebildet sind. Von einem Glied bis zu einem andern kann man eine solche Reihe herstellen und beobachten, welches die Wirkung auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verglichenen Körper ist. Es sind dies Vortheile, wie sie die unorganische Chemie kaum bietet. Hier ist eine Substanz in den meisten Fällen die einzige ihrer Art oder wenigstens ohne nähere analoge Körper, sie bildet ein isolirtes Glied, den einzigen Ausdruck eines allgemeinen Gesetzes. In Ermangelung eines Gliedes zur Vergleichung kann man das allgemeine Gesetz, welches jeder einzelne Körper repräsentirt, nicht ermitteln. In der organischen Chemie dagegen ist der künstlich dargestellte Körper, die natürliche Substanz, welche die Chemiker darzustellen suchen, kein isolirtes Wesen, sondern das Fragment eines grössern Ganzen, der bestimmte Ausdruck eines allgemeinen Gesetzes, welches noch in vielen analogen Fällen zum Ausdruck kommt. Das Studium dieser ähnlichen Fälle gestattet uns, das Ganze in Gedanken zu reconstruiren und das allgemeine Gesetz aufzufinden. Die vollkommene Kenntniss des Ganzen setzt uns endlich in den Stand, die Beziehungen zwischen den einzelnen Fällen zu bestimmen.

Dies führt uns zu dem zweiten Gesichtspunkt. Er betrifft die Darstellung von organischen Körpern, welche durch das wissenschaftliche Gesetz ermöglicht wird. Die Methoden, durch welche man einen einzelnen Körper darstellt, sind einer ausserordentlich fruchtbaren

Ausdehnung fähig, denn sie beruhen fast immer auf einem allgemeinern Gesetz. Die Kenntniss dieses Gesetzes gestattet die Darstellung einer Menge anderer Substanzen, die zum Theil mit natürlichen, bereits bekannten Substanzen identisch, zum Theil neu und unbekannt, aber den erstern vergleichbar sind. Es sind dies künstlich dargestellte Körper, welche dieselbe Stabilität zeigen, wie die natürlichen Körper, nur hat man das zu ihrer Bildung nothwendige Spiel der Kräfte noch nicht in der Natur angetroffen. Die Synthese der neutralen Fettkörper z. B. gestattet nicht nur die künstliche Darstellung der funfzehn bis zwanzig bisjetzt bekannten natürlichen Fettkörper, sondern lässt auch die Darstellung unzählig vieler analoger Körper voraussehen, deren Darstellung nach dem allgemeinen ihrer Zusammensetzung zu Grunde liegenden Gesetz leicht ausführbar ist. Die Nothwendigkeit der Aufstellung dieser allgemeinen Gesetze und Reihen ist es, welche die Lösung eines isolirt stehenden synthetischen Problems so schwierig macht. Die Darstellung des natürlichen Stearins z. B. wurde erst möglich, nachdem es gelungen war, die Darstellung aller übrigen natürlichen und künstlichen Verbindungen des Glycerins durch ein allgemeines Gesetz mit jener Darstellung in Verbindung zu bringen. Jeder Körper, jede Erscheinung bildet gewissermaassen einen einzelnen Ring einer längern Kette von analogen Körpern und Erscheinungen. Daher ist man nicht im Stande, die Darstellung eines einzelnen Körpers auszuführen, wenn man nicht die ganze Reihe von Wirkungen und Ursachen überblickt, welche in ihm einen bestimmten Ausdruck finden. Allein gerade hiedurch erhält jede Lösung eines synthetischen Problems eine ganz besondere Fruchtbarkeit.

Auf diese Weise begreifen wir den Sinn und die Wirkung der ewigen und unveränderlichen Kräfte, welche in der Natur die Verwandlungen der Materie

bestimmen, und so erreichen wir es, dieselben in unsern Laboratorien nach unserm Willen wirken zu lassen. Die Art und Weise, in der diese Möglichkeit erreicht wird, verdient einige Aufmerksamkeit. Vor allen Dingen muss die Reihenfolge der Umwandlungen bekannt sein, welche die Materie erleidet, die genaue Abstammung der Körper, welche sich umwandeln, sowie der Einfluss des Mittels und der Umstände, unter denen sich diese Umwandlungen vollziehen. Sind diese Sachen genau bekannt, so beherrschen wir den natürlichen Mechanismus und lassen ihn nach unserm Willen wirken, sei es, um dieselben Wirkungen hervorzubringen, die uns denselben kennen lehrten, sei es um ähnliche von uns bestimmte Wirkungen hervorzubringen. In allen diesen Fällen geht übrigens unser Können weiter als unsere Kenntniss. Wenn eine gewisse Anzahl von Bedingungen einer unvollkommen bekannten Erscheinung gegeben ist, so genügt häufig die Erfüllung dieser Bedingungen, um die Erscheinung sofort in ihrer ganzen Ausdehnung zu reproduciren. Das freiwillige Spiel der natürlichen Kräfte entwickelt sich weiter und vollendet die Wirkungen, vorausgesetzt, dass man es in einer geeigneten Weise angeregt hat. So haben wir die organischen Substanzen darstellen können, ohne die Gesetze der intermolekularen Wirkungen im Grunde zu kennen. Wenn die einmal in Wirksamkeit gebrachten Kräfte nicht von selbst das begonnene Werk vollendeten, so würden wir sicherlich nicht im Stande sein, irgendeine natürliche Erscheinung künstlich hervorzubringen; denn keine Erscheinung ist uns vollkommen bekannt, da eine vollkommene Kenntniss einer jeden die Kenntniss aller Gesetze und aller Kräfte, welche mitwirken, d. h. die vollkommene Kenntniss des Weltalls voraussetzen würde.

Dies ist eine wichtige Thatsache, welche besondere Aufmerksamkeit verdient. Sie beeinflusst nicht nur den speciellen Fortschritt der experimentellen Wissenschaften, sondern auch die allgemeine Philosophie der

Wissenschaften und die wesentlichsten Vorstellungen des menschlichen Geistes. Wir berühren hier den Grundzug, durch den sich die experimentellen Wissenschaften von den beobachtenden Wissenschaften unterscheiden.

Die Chemie schafft sich ihr Object selbst. Diese schöpferische Kraft unterscheidet sie wesentlich von der Naturbeschreibung und den historischen Wissenschaften. Die letzern haben ein im voraus gegebenes und von dem Willen und der Einwirkung des Gelehrten unabhängiges Object. Die allgemeinen Relationen, welche sie aufstellen können, beruhen auf mehr oder weniger wahrscheinlichen Inductionsschlüssen, zuweilen selbst auf einfachen Conjecturen, deren Bestätigung ausserhalb des äussern Gebietes der beobachteten Thatsachen unmöglich ist. Diese Wissenschaften disponiren nicht über ihr Object. Oft sind sie im Suchen nach der Wahrheit zu einer ewigen Unfähigkeit verdammt oder sie müssen sich damit begnügen, einige zerstreute und oft zweifelhafte Fragmente derselben zu besitzen.

Die experimentellen Wissenschaften sind dagegen im Stande, ihre Conjecturen zu bestätigen. Diese Conjecturen selbst bilden den Ausgangspunkt zur Untersuchung der Erscheinungen, welche geeignet sind, dieselben zu bestätigen oder zu widerlegen, kurz, diese Wissenschaften studiren die Naturgesetze in der Weise, dass sie eine Summe von künstlichen Erscheinungen hervorbringen, welche die logischen Consequenzen derselben bilden. In dieser Hinsicht ist das Verfahren der experimentellen Wissenschaften nicht ohne Analogie mit demjenigen der mathematischen Wissenschaften. Diese beiden Gruppen von Wissenschaften bedienen sich zur Untersuchung des Unbekannten des Weges der Deduction. Nur führt das Raisonnement des Mathematikers, welches sich auf abstracte und durch Definition bestimmte Grössen stützt, zu abstracten und unstreitbaren Schlussfolgerungen, während das Raisonnement des experimentirenden Naturforschers, das

sich auf reale und daher immer unvollkommen bekannte Grössen stützt, zu Schlussfolgerungen, die nicht absolut gewiss, sondern nur wahrscheinlich sind und niemals eine thatsächliche Bestätigung erfahren können. Dennoch kann man sagen, dass sich die experimentellen Wissenschaften ihr Object selbst schaffen, indem sie dazu führen, die allgemeinen Gesetze der Erscheinungen durch den Gedanken zu entdecken und durch das Experiment zu bestätigen.

Auf diese Weise unterwerfen die experimentellen Wissenschaften alle ihre Ansichten und Hypothesen einer entscheidenden Controle, indem sie dieselben zu realisiren suchen. Was sie durch Denken aufgefunden haben, bestätigen sie durch das Experiment. Die vom Gelehrten aufgestellten Typen sind, wenn er sich nicht geirrt hat, die Typen der Dinge selbst. Das Object ist kein ideales, sondern ein reales. Während so die experimentellen Wissenschaften ihr Ziel verfolgen, liefern sie den andern Wissenschaften kräftige und erprobte Hülfsmittel und oft ungeahnte Unterstützung.

Die Chemie besitzt diese schöpferische Kraft in einem noch höhern Grade, als die übrigen Wissenschaften, weil sie tiefer in das Wesen der Naturkörper eindringt und bis zu den Elementen derselben fortschreitet. Sie schafft nicht nur Erscheinungen, sondern sie ist auch im Stande, das, was sie zerstört hat, wieder herzustellen, sie ist auch im Stande, eine Menge künstlicher Körper hervorzubringen, welche den natürlichen ähnlich sind und alle Eigenschaften derselben besitzen. Diese künstlich dargestellten Körper sind die realisirten Bilder der abstracten Gesetze, deren Kenntniss die Chemie erstrebt. So brauchen wir uns nicht damit zu begnügen, in Gedanken die materiellen Umwandlungen zu durchlaufen, welche sich ehemals vollzogen haben und sich täglich in der unorganischen und der organischen Welt vollziehen, wir brauchen uns nicht damit zu begnügen, ihre flüchtigen Spuren durch directe Beobachtung der

gegenwärtigen Erscheinungen und Existenzen zu verfolgen, sondern wir können uns, ohne den Kreis berechtigter Hoffnungen zu verlassen, uns die Aufgabe stellen, die allgemeinen Typen aller möglichen Substanzen zu begreifen und zu realisiren. Wir dürfen hoffen, alle Materien, die sich seit dem Anfang der Dinge entwickelt haben, von neuem zu bilden, und zwar unter denselben Bedingungen, nach denselben Gesetzen und durch dieselben Kräfte, welche die Natur zur Bildung derselben anwendet.

Sachregister.

Autorenregister.

Berichtigungen.

Seite 120,	Zeile 7	v. u.,	statt: Malagati, lies: Malaguti
» 122,	» 11	v. u.,	st.: Milton, l.: Millon
» 124,	» 13	v. o.,	st.: Caventon, l.: Caventou
» 150,	» 22	v. o.,	st.: Cethylalkohol, l.: Cetylalkohol
» 159,	» 16	v. u.,	st.: Peligot, l.: Boullay
» 169,	» 13	v. u.,	st.: System, l.: Radical
» 188,	» 13	v. o.,	st.: Methylenmoleküle, l.: Methanmoleküle
» 188,	» 4	v. u.,	st.: Roser, l.: Rossi
» 206,	» 10	v. u.,	st.: Laurenço, l.: Lourenço
» 221,	» 18	v. o.,	st.: Anthracon, l.: Anthracen
» 239,	» 9	v. u.,	st.: Acetylen, l.: Methan
» 257,	» 17	v. o.,	st.: Persoz, l.: Persof
» 259,	» 10	v. u.,	st.: Benzoylaldehyd, l.: Benzylaldehyd
» 262,	» 9	v. o.,	st.: Nitrite, l.: Nitrile

Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.

